RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 18 febbraio 1912.

F. D' Ovidio Vicepresidente.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Chimica. — *Fotosintesi di un alcaloide dall'acetofenone e da l'ammoniaca.* Nota del Socio E. Paternò e C. Maselli.

Nella tornata del 17 febbraio 1909 uno di noi espose a quest'Accademia un breve sunto dei risultati dei suoi studî sulla sintesi in chimica organica per mezzo della luce solare, che sono stati poi pubblicati in forma estesa nella Gazzetta Chimica Italiana, in una serie di Memorie, delle quali, tre in comune col dott. Chieffi, una col dott. Traetta-Mosca, ed una col dott. Forlì-Forti.

In questa Nota ci occuperemo della sintesi di un nuovo alcaloide.

Lo studio dell'azione della luce sulle sostanze azotate ha senza dubbio una importanza grandissima, e forse potrà in avvenire servire a chiarire la formazione delle sostanze azotate nelle piante. Ma finora non sono conosciuti che fatti isolati, e manca uno studio sistematico dell'argomento.

Ciamician e Silber, che hanno con una lunga serie di ricerche provato quanto sia estesa sotto l'influenza della luce l'azione riduttrice degli alcooli sulle sostanze più svariate, hanno pure preso in considerazione il comportamento di molti nitroderivati (nitrobenzolo, nitrotoluoli, nitroaniline, nitrobenzaldeide) con l'alcool etilico ed alcuni suoi omologhi, ed il comportamento di altri nitroderivati (nitrobenzaldeide, nitropiperonalio) col benzolo ecc. ecc.

Essi, oltre alla trasformazione dell'aldeide nitrobenzoica in acido nitrosobenzoico (Gazz. Chim. 1903, I, 355) hanno provato che dai nitroderivati degli idrocarburi aromatici si ottengono le chinaldine, probabilmente do-

vute alla reazione fra l'anilina e l'acetaldeide, primi prodotti dell'azione fra nitrobenzolo ed alcool, secondo il processo di sintesi di Döbner e v. Miller:

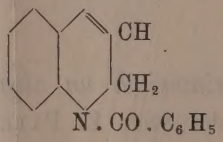
$$C_6H_5 . NH_2 + 2\,CH_3\,COH = C_9H_6N(CH_3) + 2\,H_2O + 2\,H .$$

Per altri composti azotati, come l'alloxana, si ha la semplice riduzione in alloxantina; altri, come le ossime, passano da una forma stereoisomera in un'altra.

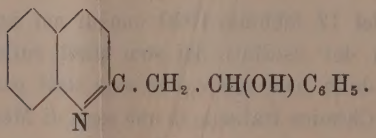
La reazione tra l'acido cianidrico e l'ammonaldeide (Ciamician e Silber, Gazz. Chim. 1907, I, 266) non può considerarsi come fotosintesi, perchè la reazione avviene lo stesso senza la luce, per quanto meno completa.

Fra le trasformazioni dei nitrocomposti per mezzo della luce, importante è quella di Engler e Dorant (Berichte, *28*, 2997, an. 1895) che condusse alla sintesi dell'indaco dal benziliden-*o*-nitroacetofenone.

Anche interessanti sono le esperienze di Benrath (Physikalisch-Chemisches Centralblatt, 3°, p. 374) sull'azione della benzaldeide con la chinolina e la chinaldina che agiscono diversamente, la prima dando



la seconda



In altri casi i nitroderivati agiscono come ossidanti rispetto alle aldeidi (aldeidi salicilica, cinnamica, piperonal, vanillina), che sono trasformate nei relativi acidi (Ciamician e Silber, Gazz. Chim. 1906, II, 201).

Da quanto abbiamo sommariamente esposto risulta che lo studio dell'azione della luce sui composti azotati si è finora limitato ai soliti fenomeni di riduzione e di ossidazione, o ad ottenere delle trasformazioni o intramolecolari o più complesse; ma nessuna esperienza è nota, nella quale sia stato introdotto l'azoto in una molecola di un altro composto qualsiasi. In altri termini, nessuna sintesi di composti organici azotati è stata conseguita per l'azione della luce, partendo da composti contenenti l'azoto inorganico.

Noi abbiamo iniziato una serie di ricerche a questo scopo, dirette principalmente ad introdurre l'azoto nella molecola organica fornito dai più semplici composti azotati inorganici, idrogenati o ossigenati.

Abbiamo cominciato dallo studio dell'azione dell'alcool sul benzofenone in presenza di ammoniaca, di sali ammoniacali e di nitrati, ed è notevole

il fatto che nel caso del nitrato di calcio si ha senza dubbio una riduzione di questo sale e la formazione di una sostanza organica azotata. Anche fra acetofenone, acetato ammonico ed alcool ha luogo reazione con formazione di una sostanza dotata di una forte fluorescenza verde, anch'essa azotata. Ma in questa Nota esporremo soltanto lo studio dell'azione dell'ammoniaca alcoolica sull'acetofenone, che ci ha condotto alla sintesi di un importante alcaloide, del quale è stato dato l'annunzio sin dal 29 maggio 1909 in una conferenza tenuta a Londra da uno di noi al VII Congresso di Chimica applicata (vedi anche Gazzetta Chim. 1909, II, pag. 213).

Cominceremo dal dire che esperienze comparative fatte nelle stesse condizioni ci hanno provato che la reazione non avviene fuori dell'azione diretta della luce solare.

In una prima esperienza furono esposti alla luce in tubo chiuso gr. 10 di acetofenone sciolti in cmc. 50 di ammoniaca alcoolica satura, per la durata di otto mesi, e cioè dal 5 agosto al 15 aprile 1908. La soluzione, in principio incolora, va mano mano colorandosi in giallo cedrino sempre più intenso, ma resta sempre limpida. All'apertura del tubo non si nota pressione.

Eliminato l'alcool a b. m., il residuo oleoso viene sottoposto alla distillazione in corrente di vapore; l'acqua ottenuta con la distillazione si presenta opalescente, ed odora debolmente di acetofenone. La parte oleosa rimasta nel palloncino viene separata dall'acqua e sciolta in alcool bollente: la soluzione, filtrata ed abbandonata a lenta evaporazione in cristallizzatore a temperatura ordinaria, deposita grossi cristalli trasparenti, incolori, disseminati in seno ad una resina gialla molle; trattando la massa a freddo con etere, questo scioglie la resina, ed i cristalli rimasti indisciolti sono raccolti su filtro, lavati con etere e purificati per cristallizzazione nel benzolo.

Così purificato, il nuovo prodotto si fonde a 227° senza decomposizione; riscaldando una piccola porzione in tubicino da saggio, svolge fumi bianchi che hanno reazione alcalina, e la sostanza sublima senza apparente decomposizione. È poco solubile nell'acqua, anche all'ebollizione; si scioglie meglio nell'alcool, e la soluzione possiede forte reazione alcalina. Si scioglie a freddo nell'acido acetico glaciale; con acido solforico concentrato la sostanza ingiallisce, ma non si carbonizza, e a caldo si scioglie completamente. Se a questa soluzione raffreddata si aggiunge un cristallino di bicromato potassico, si ottiene quasi subito una colorazione verde smeraldo.

In una seconda preparazione furono esposti all'azione della luce gr. 50 di acetofenone sciolti in cc. 250 di ammoniaca alcoolica, dal 27 settembre al 20 gennaio, cioè per 4 mesi circa; e si tentò di separare in modo diverso l'alcaloide nella speranza di ottenere un miglior rendimento: tentando cioè di separare l'alcaloide direttamente per mezzo di un acido dalla sostanza resinosa e dai prodotti inalterati.

Distillato l'alcool a b. m., il residuo oleoso denso, che pesava gr. 60, si divise in due parti; una si trattò con acido acetico, l'altra con acido cloridrico diluito: col primo si ebbe soluzione completa, con il secondo rimase una buona quantità di resina indisciolta. Alla soluzione acetica si aggiunse acqua che precipitò un olio bruno, e le due soluzioni acquose acide, separate dalla parte insolubile, furono filtrate e precipitate con ammoniaca; si separa un olio che si raccoglie lentamente, e che tende a solidificarsi, ma che non si rapprende.

Si scioglie a caldo in alcool, e la soluzione, dopo evaporazione spontanea del solvente, lascia un olio completamente solubile in acido acetico; aggiungendo a questa soluzione poco acido cloridrico ed alcool, si separano cristallini bianchi che furono riconosciuti per il cloridrato della base, fusibile a 227°.

La parte resinosa, insolubile in acido cloridrico diluito, viene sciolta nella miscela di etere e ligroina, e la soluzione abbandonata all'evaporazione spontanea. In seno al residuo si notano grossi cristalli trasparenti che possono raccogliersi con maggiore facilità dopo che la massa bruna vischiosa è rimasta per un giorno ad asciugare su mattonella porosa. Purificati per cristallizzazione nella miscela di alcool (1 parte) e ligroina (3 parti), si fondono a 122°, e sono *acetofenonpinacone.*

In una terza preparazione si adoperarono gr. 50 di acetofenone e cmc. 250 di ammoniaca alcoolica, per una durata d'insolazione eguale alla precedente. Si lascia evaporare l'alcool a temperatura ordinaria, e il residuo oleoso si riscalda per un giorno su b. m. bollente; si separano cristallini bianchi, che possono essere raccolti trattando il tutto con etere che scioglie solamente la parte resinosa. La parte cristallina, dopo asciugata all'aria, pesa gr. 5; riscaldata, si rammollisce verso 200°, ed è completamente fusa a 220° (base impura).

La soluzione eterea ha colore giallo e, dopo evaporazione spontanea del solvente, lascia un olio denso giallo (gr. 50) che emana odore aromatico. Quest'olio viene nuovamente sciolto in etere, e alla soluzione si aggiunge tanto etere di petrolio finchè si produce intorbidamento. Dopo lungo riposo, si trovano attaccate alle pareti del vaso delle goccioline oleose; si decanta allora la soluzione limpida e si scioglie in etere il residuo oleoso. La soluzione eterea, dopo evaporazione spontanea del solvente, lascia una resina gialla vischiosa. Dalla soluzione etere + etere di petrolio, distillando il solvente, su b. m., si ricava un liquido giallo oleoso trasparente, con odore che ricorda quello dell'acetofenone. Seminato con alcuni cristalli di acetofenonpinacone, non si ha accenno a cristallizzazione; allora si sottopone il liquido alla distillazione. Col riscaldamento si sviluppano vapori con reazione alcalina, ma non si avverte odore ammoniacale.

Si raccolgono diverse porzioni, alle temperature di 186-260°, 260-300° (in quantità maggiore delle altre), 300-320°, che si presentano tutte come

liquidi gialli oleosi, mentre l'ultima porzione, che distilla a 320-335°, è molto più densa, di colore giallo carico, e col raffreddamento si rapprende in una morsa cristallina impregnata di olio; separato questo per assorbimento sopra mattonella, e ricristallizato il residuo, esso è costituito da alcaloide puro. Le prime porzioni furono trattate con acido cloridrico e distillate col vapor d'acqua; è trasportato un olio che bolle fra 185 e 205°, e dal punto di fusione del fenilidrazone fu riconosciuto per acetofenone inalterato.

In una quarta preparazione, finalmente, furono esposti al sole gr. 100 di acetofenone e cmc. 500 (dal 27 luglio 1909 al 18 marzo 1910) di ammoniaca alcoolica. Con l'evaporazione spontanea dell'alcool si separano dal liquido giallo grossi cristalli incolori trasparenti, che, raccolti su filtro e lavati con etere, dopo essiccazione all'aria, si fondono a 180-200° (gr. 12) (base impura). Continuando l'evaporazione a temperatura ordinaria, si ottiene in definitiva una resina gialla trasparente, disseminata di altri cristalli che, raccolti e lavati come prima, pesano gr. 5 e si fondono a 150-190° (base impura).

La parte resinosa (gr. 50) viene riscaldata per un giorno su b. m. bollente, ma non lascia separare altri cristalli. Dopo lungo riposo, accennando la massa pastosa a solidificare, si distende su mattonella porosa, e si può in tal modo raccogliere una sostanza solida (gr. 14.5), che lavata a freddo con etere di petrolio, in parte si scioglie colorando in giallo il solvente. La parte cristallina indisciolta (gr. 10) è solubile a caldo nel benzolo, ma col raffreddamento non torna a separarsi. Aggiungendo alla soluzione benzolica il triplo volume di etere di petrolio, dopo lungo riposo si separano cristalli riuniti in mammelloncini (base impura), mentre dalla soluzione decantata per evaporazione del solvente si separano altri cristalli fusibili a 20°, che sono di acetofenone. Complessivamente, da gr. 100 di acetofenone si ebbero circa 20 gr. dell'alcaloide ancora non del tutto puro, e possiamo affermare che anche nelle altre preparazioni mai si giunse ad avere di alcaloide un peso maggiore del 20 % dell'acetofenone adoperato.

Si completa la purificazione del nuovo alcaloide sciogliendo a caldo nell'alcool e lasciando evaporare la soluzione a temperatura ordinaria. Si hanno così grossi cristalli, trasparenti, molto ben definiti e dei quali il prof. Zambonini si compiacque di fare lo studio.

Sistema cristallino: triclino

$$a : b : c = 1{,}5017 : 1 : 1{,}5993$$
$$\alpha = 91° \ 21\ ^1/_2'$$
$$\beta = 106 \ 14$$
$$\gamma = 79 \ \ 50\ ^1/_2.$$

Forme osservate: $c\{001\}$, $b\{010\}$, $a\{100\}$, $p\{101\}$, $r\{\bar{1}01\}$, $s\{11\bar{1}\}$. I cristalli studiati sono tutti più o meno fortemente tabulari secondo $\{001\}$

ed allungati nella direzione dell'asse a. Nella zona [010] spesso la forma dominante è $\{100\}$ ed allora, come nell'attigua figura, $\{101\}$ e $\{\bar{1}01\}$ sono affatto subordinati: in altri casi, invece, $\{101\}$ è molto più estesa di $\{100\}$ e di $\{\bar{1}01\}$, che possono diventare esilissime. Non sono rari i geminati secondo la legge: piano di geminazione $\{001\}$.

Di solito i cristalli dei quali ho potuto disporre sono piuttosto mal conformati: le loro facce sono poco piane e le misure vanno soggette ad oscillazioni piuttosto forti. Alcuni pochi, però, hanno fornito buone misure ben concordanti, che si sono poste a base del calcolo delle costanti.

Spigoli misurati	Media delle misure	Calcolo
(001) : (010)	91°33′	*
(001) : (100)	73 45	*
(100) : (010)	100 11	*
(00$\bar{1}$) : (11$\bar{1}$)	66 40	*
(010) : (11$\bar{1}$)	41 37	*
(001) : ($\bar{1}$01)	55 54	56°7′
(010) : (10$\bar{1}$)	97 40	97 33
(10$\bar{1}$) : (11$\bar{1}$)	56 2	55 56
(001) : (10$\bar{1}$)	38 30	38 34
(010) : ($\bar{0}\bar{1}0$)	3 0	3 6

Sfaldatura un po' imperfetta parallelamente a $\{010\}$.

Su (001) una direzione di massima estinzione forma con lo spigolo [(001) : (010)] un angolo di 46° nell'angolo piano formato dagli spigoli [(001) : (010)] e [(001) : ($\bar{1}$00)]. In luce convergente si osserva, sempre su (001), un asse ottico all'orlo del campo.

La sostanza, allo stato di completa purezza, fonde a 227° senza decomposizione. È poco solubile nell'acqua anche alla ebollizione; poco nell'etere e nell'etere di petrolio a freddo: si scioglie meglio nell'alcool, e la soluzione possiede forte reazione alcalina. Si scioglie negli acidi acetico, solforico, nitrico; con acido cloridrico dà il sale, poco solubile.

All'analisi:

I. Gr. 0,2428 di sostanza essiccata a 100° e fusibile a 227°, diedero gr. 0,7330 di CO_2 e gr. 0,1564 di H_2O.

II. Gr. 0,2250 di sostanza diedero cmc. 20.8 di N ($t = 15°.5$; $h = 763$).

Donde, in 100 parti, si ha:

	Trovato per %	Calcolato per $C_{18}H_{18}N_2$
C	82.33	82.4
H	7.15	6.9
N	10.84	10.7

Non ci fu possibile determinare il p. m. col metodo crioscopico adoperando la benzina, ed abbiamo dovuto ricorrere all'acido acetico, dal quale facilmente solidificava. I risultati ottenuti sono i seguenti:

Concentrazione della soluzione	Abbassamento termometrico	Peso molecolare trovato
2.79	0.°42	256.0
3.35	0. 51	254.5
4.28	0. 56	294.8
5.25	0. 70	291.0
	MEDIA	274.0

Calcolato per la formola $C_{18}H_{18}N_2$, P. M. = 262.

Col metodo ebullioscopico, adoperando come solvente l'etere, non si potè determinare la grandezza molecolare del composto, perchè anche la soluzione satura, che ha la concentrazione di 1.508 %, bolle alla stessa temperatura del solvente, cioè dà una soluzione colloide come ha provato il prof. Paternò con parecchi altri alcaloidi (Rendiconti della Società Chimica Italiana, 1910, pag. 301).

Si prepararono alcuni sali della nuova base.

Il *nitrato* fu ottenuto sciogliendo la sostanza in acido nitrico concentrato (la soluzione ingiallisce leggermente col riscaldamento); per aggiunta di acqua si separarono abbondanti fiocchi bianchi che, purificati per cristallizzazione nell'acqua, fornirono una polvere bianca cristallina, fusibile a 258° con decomposizione.

Il *cloridrato* si ottiene per aggiunta di acido cloridrico fumante alla soluzione alcoolica o acetica della base. Si separa come polvere bianca cristallina che riscaldata, fino a 270°, non si fonde. A piccole porzioni, si può cristallizzare nell'acido acetico diluito e si separa dalla soluzione in lunghi cristalli aciculari bianchi, riuniti a ciuffetti. Riscaldato a 350° (temperatura del bagno esterno) in corrente di acido cloridrico secco, non si altera. All'analisi:

I. Gr. 0,1352 di sostanza, sciolti in acqua acida per aggiunta di acido nitrico, consumarono cmc. 4.5 di soluzione decinormale di $AgNO_3$ (Vohlard).

II. Gr. 0,1246 di sostanza consumarono cmc. 4.1 di $AgNO_3$ N/10. Donde, in 100 parti:

	Trovato per %		Calcolato per $C_{18}H_{18}N_2.HCl$
	I	II	
HCl	12.14	12.04	12.2

Per aggiunta di ammoniaca alla soluzione acquosa-alcoolica o acetica del cloridrato, si riottiene la base fusibile a 227°.

Il *cloroplatinato* venne preparato per aggiunta della soluzione concentrata di cloruro di platino a quella acquosa alcoolica del cloridrato della base, contenente un eccesso di acido cloridrico. Si separa in laminette di color roseo carnicino e di aspetto sericeo; riscaldato in tubicino, a 260° incomincia ad annerire e a 268° si decompone rapidamente. All'analisi:

I. Gr. 0,2194 di sostanza, calcinati, lasciarono gr. 0,0462 di platino.
II. Gr. 0,2986 di sostanza, calcinati, lasciarono gr. 0,0650 di platino. Donde si ha:

	Trovato per %		Calcolato per
	I	II	$[C_{18}H_{18}N_2 . HCl]_2 . PtCl_4$
Pt	21.05	21.76	20.86

Il *sale di argento* fu preparato per azione diretta della soluzione di nitrato d'argento su quella acquoso-alcoolica della sostanza. Si separa sotto forma di polvere amorfa bianca.

Il *nitroso* derivato della base si prepara sciogliendo con lieve riscaldamento la base in un miscuglio di acido acetico ed alcool, ed aggiungendovi una soluzione di nitrito potassico al 20 % resa acida con acido acetico. Col riscaldamento ha luogo una viva reazione, con abbondante svolgimento gassoso (si avverte l'odore del nitrito di etile) e separazione di laminette lucenti. Il precipitato, raccolto su filtro, lavato con acqua e asciugato all'aria, si fonde a 215° in un liquido bruno che lentamente si decompone. È molto solubile in alcool; e per aggiunta di acqua alla soluzione, si separa il prodotto allo stato oleoso, nè è più possibile averlo cristallino. Si lava il prodotto cristallino con benzolo a caldo, ove è poco solubile; si raccoglie su filtro e, lasciato essiccare all'aria, si fonde a 218° con decomposizione.

All'analisi, gr. 0,1356 di sostanza diedero cmc. 15,3 di N a 15° e 752 mm. Donde si ha:

	Trovato per %	Calcolato per $C_{18}H_{17}N_4 . NO$
N	13.07	14.4

I risultati finora ottenuti mostrano che il nuovo alcaloide avuto per azione della luce sulla soluzione dell'acetofenone nell'ammoniaca alcoolica è una base monoacida, priva di ossigeno e che corrisponde alla formola grezza $C_{18}H_{18}N_2$. Dà sali stabilissimi con gli idracidi; fornisce pure un sale di argento ed un mononitroso-derivato.

La formazione di questo alcaloide non può interpretarsi con una reazione stechiometrica semplice. La sua formola grezza $C_{18}H_{18}N_2$ tende a far supporre che alla sua genesi, oltre a due molecole di acetofenone ed a due di ammoniaca, concorra la molecola dell'alcool per fornire gli altri due atomi di carbonio; ma non è necessario che l'alcool agisca come tale perchè nelle condizioni della esperienza è sempre possibile che intervenga sotto forma di

etilammina, o sotto forma di aldeide o di un suo composto ammoniacale. Ma che che ne sia, dall'addizione pura e semplice dei primi tre prodotti, eliminando l'ossigeno sotto forma di acqua, si perviene ad un composto $C_{18}H_{18}N_2$, o $C_{18}H_{20}N_2$ nel caso in cui si supponga l'intervento dell'aldeide. Onde è necessario ammettere che per la formazione dell'alcaloide intervenga una ossidazione che elimini 4 o 2 atomi d'idrogeno: cosa del resto naturalissima in presenza dell'acetofenone che si trasformerebbe in acetobenzopinacone che abbiamo riscontrato nei prodotti della reazione.

In vista di tante complicazioni noi non tenteremo nemmeno di scrivere come ipotesi una formola di struttura. Sono necessarie ricerche più precise che non abbiamo avuto il tempo di fare. Diremo intanto che abbiamo tentato l'ossidazione dell'alcaloide col permanganato, e la determinazione dell'alchile col processo Zeisel, ma con risultati negativi. Nemmeno possiamo affermare con certezza la presenza di un doppio legame perchè la base in soluzione acetica scolora il permanganato nè più nè meno come l'acido acetico solo, ed in soluzione alcoolica la differenza nella velocità della reazione è così piccola che non può trarsi nessuna conseguenza.

Dobbiamo infine notare che l'alcaloide, riscaldato per 3 ore in tubo chiuso, a 370° si trasforma in parte in un liquido oleoso rosso-bruno; la maggior parte resta inalterata.

Si è inoltre tentata la riduzione della base con acido iodidrico e fosforo, secondo il metodo di Claus, adoperando gr. 3 della base, bagnata con poca acqua (1 cmc.) e mescolata con gr. 6 di fosforo rosso, e aggiungendo cautamente gr. 12 di iodio. Dopo 6 giorni di riscaldamento con piccola fiamma, si aggiunge acqua e si distilla in corrente di vapore. Insieme con l'acqua passa un olio leggermente colorato in giallo e con odore aromatico, ma in così piccola quantità da non permettere alcun saggio; il residuo della distillazione, dopo allontanata l'acqua, viene ripreso con alcool, e la soluzione filtrata, dopo evaporazione del solvente, lascia una massa di cristallini gialli, infusibili, che costituiscono il iodidrato della base.

I risultati contenuti in questa Nota erano stati ottenuti da noi circa tre anni addietro, ma, prima di pubblicarli, volevamo attendere i risultati di esperienze intraprese trattando l'acetofenone con soluzioni di ammoniaca nell'alcool metilico e nell'acetone, e di altre impiegando soluzioni alcooliche di metilammina ed etilammina. Ma un temporale ruppe i tubi dopo un anno d'insolazione, e perciò, avendo dovuto ripetere le esperienze, abbiamo creduto di non ritardare oltre a rendere pubblica la parte già annunziata al Congresso di Londra del 1909.

Fisica. — *I conduttori a più periodi e la loro possibile applicazione nella pratica della telegrafia senza filo.* Nota del Corrisp. A. Garbasso.

1. Generalizzandosi l'uso dei cimometri la sintonizzazione degli apparecchî ha fatto ormai dei progressi notevoli nella pratica della telegrafia senza filo.

Sicchè si presenta l'opportunità di disporre nelle stazioni trasmettitrici di radiatori, che possano emettere onde di periodi differenti.

Non sembra consigliabile l'impiego di tanti apparecchî quanti sono i periodi che debbono essere usati, perchè, a prescindere dalle ragioni di spazio, la presenza di varî radiatori in una stessa stazione darebbe origine ad inconvenienti gravi. Piuttosto converrà di ricorrere ad un principio completamente diverso. La storia della teoria nell'ultimo decennio lo suggerisce senza ambiguità.

Helmholtz, nella sua Memoria classica su la dispersione anomala, aveva osservato che per spiegare l'esistenza di spettri con molte bande di assorbimento basta introdurre un ugual numero di *atomi* ad un periodo. Fu dimostrato più tardi che allo stesso scopo può bastare la considerazione di sistemi a più gradi di libertà.

Quello che è vero dell'assorbimento, è vero anche dell'emissione; le varie onde risultando dalla diversa eccitazione del radiatore. Analiticamente parlando, invece di cambiare le equazioni differenziali, si cambiano ad ogni volta le costanti di integrazione.

2. Ho studiato in particolare due tipi di radiatori, che chiamerò nel seguito *oscillatore a stella* e *oscillatore a catena*.

L'oscillatore a stella è costituito da $n+1$ capacità uguali, riunite due a due da n fili uguali. Il filo ν riunisce la capacità C_0 alla capacità C_ν; e l'indice ν prende tutti i valori da 1 ad n.

Supponiamo trascurabili le resistenze e i coefficienti di induzione mutua, e indichiamo con L il valore comune degli n coefficienti di autoinduzione. Ponendo

$$D = \frac{d}{dt},$$

$$S = CLD^2 + 2,$$

la *caratteristica* dell'oscillatore a stella prenderà la forma

$$0 = \begin{vmatrix} S & 1 & 1 & 1 & \ldots\ldots & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & S & 1 & 1 & \ldots\ldots & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & S & 1 & \ldots\ldots & 1 & 1 & 1 & 1 \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots\ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ 1 & 1 & 1 & 1 & \ldots\ldots & 1 & S & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & \ldots\ldots & 1 & 1 & S & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & \ldots\ldots & 1 & 1 & 1 & S \end{vmatrix}$$

vale a dire

$$(S-1)^{n-1} \cdot (S+n-1) = 0 .$$

Se ne conclude che l'oscillatore a stella ha sempre, per $n > 1$, due e due soli periodi.

Per $n = 3$ una delle onde corrisponde all'ottava dell'altra.

3. L'oscillatore a catena è costituito da $n+1$ capacità uguali, riunite due a due da n fili uguali. Il filo ν riunisce la capacità C_ν alla capacità $C_{\nu+1}$; e l'indice ν prende tutti i valori da 1 ad n.

Con le ipotesi e le notazioni di prima, ponendo ancora

$$\mathcal{S} = -(CLD^2 + 2)$$

la caratteristica dell'oscillatore a catena prenderà la forma

$$0 = \begin{vmatrix} \mathcal{S} & 1 & 0 & 0 & \ldots\ldots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & \mathcal{S} & 1 & 0 & \ldots\ldots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \mathcal{S} & 1 & \ldots\ldots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots\ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \ldots\ldots & 1 & \mathcal{S} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \ldots\ldots & 0 & 1 & \mathcal{S} & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \ldots\ldots & 0 & 0 & 1 & \mathcal{S} \end{vmatrix} ;$$

vale a dire

$$\sum_0^{\frac{n}{2}} h (-1)^h \cdot \binom{n-h}{h} \cdot \mathcal{S}^{n-2h} = 0 , \qquad [n \text{ pari}],$$

$$\sum_0^{\frac{n-1}{2}} h (-1)^h \cdot \binom{n-h}{h} \cdot \mathcal{S}^{n-2h} = 0 , \qquad [n \text{ dispari}].$$

Se ne conclude che l'oscillatore a catena ha in generale n periodi di vibrazione.

Per n dispari uno di questi periodi è dato sempre dalla

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{CL}{2}}.$$

È facile determinare le condizioni di eccitazione che danno origine alle due onde nel caso dell'oscillatore a stella, o quelle che determinano il periodo singolare (per n dispari) nel caso dell'oscillatore a catena.

4. Per $n = 2$ l'oscillatore a stella e l'oscillatore a catena coincidono. Ho studiato sperimentalmente questo caso più semplice, e dei risultati delle esperienze mi riservo di scrivere altrove; essi sono in pieno accordo con la teoria, e lasciano appunto sperare l'applicabilità pratica del sistema che si propone.

Matematica. — *Sopra alcune questioni riguardanti due fasci di curve dati in una superficie algebrica.* Nota del prof. M. Pannelli, presentata dal Corrisp. G. Castelnuovo.

Questa breve Nota ha per oggetto lo studio dei caratteri della curva, luogo dei punti di contatto fra le curve di due fasci, dati in una superficie algebrica, e il numero delle curve dei fasci medesimi, che fra loro si osculano, oppure hanno un doppio contatto (1).

1. La superficie F sulla quale sono dati i due fasci di curve (C) e (C'), si supporrà affatto priva di singolarità, il che, come è noto, non impone ad essa alcuna restrizione, purchè si imagini immersa in uno spazio ad un numero di dimensioni eguale o superiore a cinque. Si indicherà con n l'ordine e con p il genere di una curva C del fascio (C), al quale si attribuirà un numero σ di punti-base, ciascuno multiplo ordinario secondo i per ogni curva del fascio stesso e a tangenti variabili con la curva. I simboli n', p', n', i' avranno significati analoghi rispetto all'altro fascio (C'). Inoltre, si farà l'ipotesi che i due fasci (C) e (C') non abbiano punti-base comuni, e si rappresenterà con m il numero dei punti in cui si tagliano due curve

(1) Questi problemi sono stati sin qui risoluti in modo completo soltanto per il piano. Si consultino in proposito le due seguenti Note, entrambe inserite nel vol XXXI dell'Accad. della Scienze di Torino: Segre, *Intorno ad un carattere delle superficie* ecc.; Berzolari, *Sulle curve piane che in due dati fasci hanno un semplice o un doppio contatto, oppure si osculano.* Per più ampie notizie storiche sull'argomento veggasi l'articolo del Berzolari stesso: *Allgemeine Theorie der höheren ebenen algebraischen Curven*, § 38, pubblicato nella Rivista: Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften, Band III, Theil II.

generiche C e C′, essendo $m \geq 2$. Infine, si chiamerà T la curva luogo dei punti di contatto fra le curve dei due fasci dati.

I due fasci (C) e (C′) determinano il sistema lineare di curve $|C + C'|$. In virtù di un teorema di Enriques [1], le Jacobiane $(C + C')_J$ di tutte le reti contenute in questo sistema, appartengono ad un medesimo sistema lineare $|(C + C')_J|$. Fra le reti anzidette ve ne sono infinite, ciascuna delle quali viene individuata da due fasci $C_0(C')$ e $C'_0(C)$, formati l'uno dalle curve composte da una curva fissa (ma arbitraria) C_0 di (C) e dalle curve di (C′), e l'altro da quelle composte da una curva fissa (anche essa arbitraria) C'_0 di (C′) e dalle curve di (C), i quali fasci hanno in comune la curva composta da C_0 e C'_0. Ora si consideri una qualunque di siffatte reti. Per ogni punto M di C_0 (o di C'_0) passa una curva ed una sola del fascio (C′), o (C); e questa curva insieme con C_0, (o C'_0), costituisce una curva (composta) della rete considerata, la quale possiede in M un punto doppio. Ciò dimostra intanto che le due curve C_0 e C'_0 fanno parte della Jacobiana della rete medesima. Sia poi P un punto qualunque della curva, che completa questa Jacobiana. Tutte le curve della rete, che passano per P, sono ivi tangenti fra loro. Fra queste curve ve n'ha una, C'_1, che appartiene al fascio C_0 (C′), ed una, C_1, che appartiene al fascio $C'_0(C)$; queste due curve C'_1 e C_1 si toccano dunque nel punto P, il quale per conseguenza giace sulla curva T. La Jacobiana della rete particolare presa in considerazione, si compone pertanto delle tre curve T, C_0 e C'_0. Facendo variare le curve C_0 e C'_0 nei due fasci (C) e (C′), varia questa rete; ma la curva T fa sempre parte della sua Jacobiana. Dunque:

I. « Le Jacobiane $(C + C')_J$ e le curve composte $T + C + C'$ appartengono ad un medesimo sistema lineare: al sistema Jacobiano determinato dal sistema $|C + C'|$ ».

Questo teorema, che può essere espresso mediante la seguente eguaglianza simbolica:

$$|(C + C')_J| = |T + C + C'|$$

permette di dedurre facilmente le proprietà della curva T da quelle note della Jacobiana $(C + C')_J$.

Innanzi tutto esso mostra che l'ordine di questa Jacobiana è uguale alla somma degli ordini delle tre curve T, C e C′. Quindi poichè l'ordine della Jacobiana medesima è [2]:

$$3(n + n') - 3\mu + \nu$$

[1] Enriques, *Intorno ai fondamenti della geometria sopra le superficie algebriche*, n. 13. Atti dell'Accad. delle Scienze di Torino, vol. XXXVII.

[2] Pannelli, *Sopra un carattere di una varietà algebrica a tre dimensioni*, § 3, n. 4, nota 11, Rendiconti del Circolo matematico di Palermo, tomo XXXII, 1911.

dove μ indica l'ordine della superficie F e ν la sua prima classe, e gli ordini delle curve C e C′ sono n ed n', si trova:

II. « La curva T è dell'ordine:

$$2(n+n') - 3\mu + \nu .$$

Inoltre, il grado di moltiplicità per la Jacobiana $(C+C')_j$ di un punto-base del fascio (C), o (C′), è eguale alla somma dei gradi di moltiplicità dello stesso punto per le tre curve T, C e C′. Quindi poichè il primo di questi gradi è $3i-1$, oppure $3i'-1$, e quelli relativi alle curve C e C′ sono anche noti, si ha [1].

III. « La curva T possiede ciascun punto-base del fascio (C), o (C′), « come punto multiplo secondo $2i-1$, o $2i'-1$ ».

Infine, indicando con il simbolo gA il genere di una curva A tracciata sulla superficie F, lo stesso teorema I somministra la eguaglianza:

$$g(C+C')_j = g(T+C+C') .$$

Ora è noto [2] che il genere Π della Jacobiana di una rete (Γ) di curve Γ, del genere P, con Σ punti-base, data sopra una superficie F, è legato all'invariante Ω di Castelnuovo-Enriques, che si riferisce alla superficie medesima, dalla relazione:

$$\Omega = \Pi - 9P + \Sigma + 9 . \tag{1}$$

Nel caso attuale è:

$$(\Gamma) = (C+C') \qquad \Sigma = \sigma + \sigma' .$$

Quindi si ha intanto:

$$g(C+C')_j = \Omega + 9g(C+C') - (\sigma+\sigma') - 9 .$$

D'altra parte, ricordando la formula con cui si calcola il genere di una curva composta, si trova:

$$g(T+C+C') = gT + g(C+C') + (TC) + (TC') - 1 ,$$

dove i simboli (TC) e (TC′) indicano i numeri dei punti d'incontro della

[1] Cfr. Segre, loc. cit., n. 3.

[2] Severi, *Il genere aritmetico e il genere lineare* ecc., n. 7, Atti dell'Accad. delle Scienze di Torino, vol. XXXVII (1902).

curva T con le curve C e C′, situati fuori dei punti base. Dalle eguaglianze precedenti segue l'altra:

$$gT = \Omega + 8g(C + C') - (TC) - (TC') - (\sigma + \sigma') - 8.$$

Qui, rammentando che i generi delle due curve C e C′ sono stati chiamati p e p', e che le curve medesime s'incontrano in m punti variabili si ha:

$$g(C + C') = p + p' + m - 1.$$

Inoltre, il fascio (C′) sega sopra una curva generica C una serie lineare di ordine m, la quale possiede $2(m + p - 1)$ punti doppî; tanti sono dunque i punti di incontro (variabili) della curva T con C (1); epperò si ha ancora:

$$(TC) = 2(m + p - 1)$$

e analogamente:

$$(TC') = 2(m + p' - 1).$$

Infine, ponendo i valori di $g(C + C')$, (TC) e (TC') dati dalle formule precedenti, in quella che somministra il genere della curva T, e indicando questo genere con π, si conclude:

IV. « La curva T è del genere:

$$\pi = \Omega + 4m + 6(p + p') - (\sigma + \sigma') - 12. \quad (2)$$

2. Determinato in tal modo il genere π della curva T, si calcola facilmente prima il numero τ delle curve dei due fasci (C) e (C′), che fra loro si osculano, e poi quello d delle curve, che hanno un doppio contatto, valendosi delle relazioni, che legano questi due numeri a quel genere, relazioni dovute al Segre, e dal Segre stesso applicate per risolvere i medesimi problemi nel caso in cui la superficie F sia un piano (2).

La prima delle due anzidette relazioni è questa:

$$\tau - 2\pi = 4m - (\sigma + \sigma') - I - 6$$

nella quale I indica l'invariante di Zeuthen-Segre della superficie F. Ponendo in essa in luogo di π il suo valore dato dalla formula (2), si ottiene:

I. « Il numero delle curve dei due fasci (C) e (C′), che fra loro si osculano, è:

$$\tau = 2\Omega - I + 12(m + p + p') - 3(\sigma + \sigma') - 30.$$

(1) Segre, loc. cit., n. 2.
(2) Segre, loc. cit., n. 6.

La seconda relazione è la seguente:

$$d + \tau + \pi = (2m + 2p - 3)(2m + 2p' - 3)$$

dalla quale si deduce subito:

II. « Il numero delle curve dei due fasci (C) e (C'), che hanno fra « loro un doppio contatto, è;

$$d = I - 3\Omega + 4[m(m + p + p') + pp' - 6(p + p') - 7m + \sigma + \sigma'] + 51.$$

Dalle formule precedenti si ricavano quelle che si riferiscono al caso in cui due fasci giacciono in un piano, ricordando che per questa superficie particolare si ha: $\Omega = 10$, $I = -1$.

3. Sin qui si è supposto che i due fasci (C) e (C') non avessero alcun punto base comune. Ora si tolga questa restrizione: ma si continui a chiamare σ e σ' i numeri dei punti base non comuni, e si dica poi s quello dei punti-base comuni; m indichi ancora il numero dei punti (variabili) comuni a due curve generiche C e C'. In questa ipotesi, ogni rete contenuta nel sistema $|C + C'|$ possiede $\sigma + \sigma' + s$ punti-base, e quindi in virtù della relazione (1), il genere π della curva T è dato dalla formula, che si deduce dalla (2), mettendo in essa $\sigma + \sigma' + s$ al posto di $\sigma + \sigma'$. In tal modo e ricordando che Ω è un invariante (relativo) della superficie F, si conclude:

« L'espressione:

$$\Omega = \pi - 4m - 6(p + p') + (\sigma + \sigma' + s) + 12 \qquad (3)$$

« formata con i caratteri di due fasci di curve dati ad arbitrio sopra una « superficie algebrica, non dipende dalla scelta dei fasci medesimi ».

L'invariantività di questa espressione può essere dimostrata *direttamente*, con un metodo affatto analogo a quello seguìto da Enriques [1] per stabilire l'invariantività del carattere Ω.

Se poi i due fasci (C) e (C') si prendono in una medesima rete, e si osserva che in questo caso la curva T si spezza nella Jacobiana della rete e nella curva, che i due fasci hanno in comune, la espressione (3) si riduce alla (1), e allora l'invariantività di questa ultima espressione è una conseguenza di quella della prima.

Si noti infine che la espressione (3) può servire a calcolare l'invariante Ω, relativo ad una data superficie F, quando si scelgano i due fasci di curve (C) e (C') in modo, che sia possibile calcolare direttamente il genere π della curva T da essi determinata. Ecco due esempî:

[1] Enriques, *Introduzione alla geometria sulle superficie algebriche*, n. 41, Memorie della Società italiana delle Scienze, ser. III, tomo X, 1896.

1°. La superficie F sia un piano. Come fasci (C) e (C′) si prendano un fascio di rette, avente per centro un punto O, e un fascio di coniche avente per base quattro punti, distinti da O. Si ha intanto:

$$m = 2 \quad , \quad p = p' = 0 \quad , \quad \sigma = 1 \quad , \quad \sigma' = 4 \quad , \quad s = 0 .$$

Inoltre in questo caso, T è la curva generata dal dato fascio di coniche e dal fascio ad esso proiettivo formato dalle rette polari, rispetto a queste coniche, del centro O, e quindi è una curva del terzo ordine del genere $\pi = 1$. Così si ritrova: $\Omega = 10$.

2°. La superficie F sia una superficie generale di ordine n dello spazio ordinario. Come fasci (C) e (C′) si prendano quelli formati dalle curve, che si ottengono segando la superficie con due fasci di piani, aventi per assi due rette sghembe R ed R′. Si ha intanto:

$$m = n \quad , \quad p = p' = \tfrac{1}{2}(n-1)(n-2) \quad , \quad \sigma = \sigma' = n \quad , \quad s = 0 .$$

Inoltre, come è facile riconoscere, la curva T è in questo caso il luogo dei punti di contatto delle tangenti alla superficie F, che si appoggiano alle due rette R ed R′, e quindi è l'intersezione di F con la superficie H, di ordine n, generata dal fascio di piani (R), o (R′), con il fascio (F′) formato dalle prime polari F′, rispetto ad F, dei punti della retta R′ od R, i due fasci resi proiettivi, facendo corrispondere ad un piano del fascio (R), o (R′), la polare F′ del punto in cui il piano medesimo incontra la retta R′ od R. Perciò la curva è del genere $\pi = n^3 - 2n^2 + 1$. Così si ritrova:

$$\Omega = n(n-4)^2 + 1 .$$

Meccanica celeste. — *Sulle orbite periodiche.* Nota I^a di Leonida Tonelli, presentata dal Socio S. Pincherle.

Si vogliono dare qui dei criterî atti a far riconoscere l'esistenza di orbite periodiche, per punti materiali liberi, sollecitati, da forze conservative, a muoversi in piano. È nota l'importanza di tale questione; ed è anche noto che l'unico criterio — veramente pratico — che si conosca è quello dato da E. T. Whittaker (1). Se non che, tale criterio ha il grave torto di essere stabilito per via tutt'altro che rigorosa. Esso consiste in ciò: se su due curve chiuse L_1, L_2, tali che la prima sia tutta circondata dalla seconda, una certa espressione $T\left(= 2\dfrac{U+h}{\varrho} - \dfrac{\partial U}{\partial n}\right.$, in cui entrano, in modo molto semplice, la curvatura della linea, la componente della forza

(1) *On Periodic Orbits* (Manthly Notices of the Royal Astronomical Society, volume LXII, n. 3, 1902).

normale alla linea e la funzione delle forze) è rispettivamente positiva, negativa, allora tra L_1 e L_2 esiste un'orbita periodica. La dimostrazione del criterio, data da Whittaker, è fondata sull'esistenza di una curva che renda massimo l'integrale dell'*azione*; la quale esistenza non si vede come possa essere rigorosamente stabilita (1). In questa Nota e in altra successiva, riprendendo la questione, si perviene a due criterî: il primo dei quali è quello stesso enunciato più sopra, quando si invertano i segni della espressione T sulle due curve L_1, L_2 (2); il secondo poi è di ancor più facile applicazione, perchè in esso si elimina la considerazione della seconda linea L_2 (3).

1. Sia $U(x, y)$ la funzione delle forze, h la costante delle forze vive. Le equazioni del moto sono (prendendo uguale all'unità la massa del punto)

$$\frac{d^2x}{dt^2} = \frac{\partial U}{\partial x}, \quad \frac{d^2y}{dt^2} = \frac{\partial U}{\partial y}. \tag{1}$$

Se α è l'angolo che la direzione positiva della normale n alla traiettoria nel punto $M(x\,y)$ (4) fa con la direzione positiva dell'asse x, abbiamo, moltiplicando le equazioni (1) rispettivamente per $\cos\alpha$ e $\operatorname{sen}\alpha$, e sommando

$$\frac{d^2x}{dt^2}\cos\alpha + \frac{d^2y}{dt^2}\operatorname{sen}\alpha = \frac{\partial U}{\partial n}.$$

E poichè il primo membro di questa uguaglianza rappresenta l'accelerazione normale alla traiettoria, presa col proprio segno o con segno contrario, a seconda che la traiettoria stessa rivolge la sua concavità verso l'interno o verso l'esterno, abbiamo ancora

$$\frac{v^2}{\varrho} - \frac{\partial U}{\partial n} = 0,$$

dove v indica la velocità del punto e

$$\frac{1}{\varrho} = \frac{x'y'' - x''y'}{(\sqrt{x'^2 + y'^2})^3}$$

(1) Si osservi che, in ogni caso, qui non può trattarsi che di *massimo relativo, debole*, perchè la funzione che si deve integrare è sempre positiva.

(2) Con ciò, invece di un massimo, si può mostrare l'esistenza di un minimo.

(3) Una dimostrazione rigorosa del primo dei due criteri da noi stabiliti ci è pervenuta dal Dott. A. Signorini (« Sul teorema di Whittaker » in questi Rendiconti, 7 gennaio 1912) durante la correzione delle bozze di queste due Note.

(4) Prenderemo come senso positivo, su una curva chiusa, quello che lascia alla sua sinistra i punti della regione interna della curva che sono prossimi all'arco percorso. Prendiamo poi come direzione positiva della normale, quella che va verso l'interno della curva.

la curvatura della traiettoria (che è positiva o negativa a seconda che quest'ultima rivolge la sua concavità verso l'interno o verso l'esterno). Introducendo perciò l'integrale delle forze vive, le equazioni del moto diventano

$$v^2 = 2(U(x, y) + h), \tag{2}$$

$$2\frac{U(x, y) + h}{\varrho} - \frac{\partial U}{\partial n} = 0, \tag{3}$$

la seconda delle quali determina le curve lungo cui il punto considerato può muoversi sotto l'azione delle forze date, mentre la prima fissa, per ogni posizione del punto la relativa velocità.

Orbene, si tratta di riconoscere se il punto mobile, posto nel campo di forza definito dalla $U(x, y)$, può percorrere delle traiettorie chiuse; vale a dire, si tratta di vedere se esistono degli integrali periodici per l'equazione differenziale del secondo ordine (3).

La teoria delle equazioni differenziali non insegna a risolvere problemi di simile natura; i quali perciò devono essere trattati con altri mezzi, che variano di indole a seconda dei casi. Una via, pertanto, si presenta naturale alla mente. È nota la relazione che passa tra i problemi di esistenza degli integrali delle equazioni differenziali ed il calcolo delle variazioni; più precisamente, è noto come la dimostrazione dell'esistenza di integrali di certe equazioni differenziali ordinarie o a derivate parziali, i quali soddisfino a prefissate condizioni, si riconduca a quelle dell'esistenza della soluzione di determinati problemi di minimo. Ebbene, questa intima relazione fra questioni di natura apparentemente diversa, ed il successo che talvolta ha coronato analoghi tentativi, ci suggeriscono di avviarci verso la trasformazione del nostro problema in un problema di minimo, per poi tentare la risoluzione di quest'ultimo. Disgraziatamente, se la trasformazione detta ce l'offre senz'altro il principio della minor azione, il calcolo delle variazioni non è altrettanto sollecito a darci la risoluzione del problema così ottenuto. Il metodo classico che ha dominato finora il calcolo delle variazioni, presupponendo la esistenza dell'integrale della relativa equazione differenziale di Eulero, ci riporterebbe, con un giro vizioso, al punto di partenza, senza averci procurato vantaggio alcuno. Tuttavia la questione non è disperata. All'infuori del metodo classico vi è ancora spiraglio di luce: vi sono altri modi di ragionare, che permettono, in taluni casi, di mostrare direttamente l'esistenza della soluzione in problemi di minimo. Ed è da questa parte che noi ci rivolgeremo, e ci gioveremo dei risultati ottenuti, nell'indirizzo detto, nella nostra Memoria: *Sui massimi e minimi assoluti del calcolo delle variazioni* [1]. Vero è che non riusciremo per questa via a determinare la condi-

[1] Rend. del Circolo Matem. di Palerm, t. XXXII (1911).

zione necessaria e sufficiente per l'esistenza di orbite chiuse; giungeremo però a stabilire dei criterî atti a far riconoscere tale esistenza, il che è appunto quanto abbiamo a principio annunciato.

2. In base al principio della minor azione di Maupertuis, una curva aperta C(A , B), la quale sia interna al campo definito dalla disuguaglianza $U(x , y) + h > 0$ ed abbia la tangente variabile in modo continuo, soddisfa certamente all'equazione differenziale (3) delle traiettorie, se, lungo essa, l'*azione* (nel senso di Tait e Thomson) è minima in confronto di quella relativa a tutte le altre curve C'(A , B) che congiungono gli estremi A e B di C(A , B), che sono prossime a C, e che hanno tangente variabile, anche essa, in modo continuo. In simboli, la condizione si traduce nella disuguaglianza

$$\int_{C(A\,,\,B)} \sqrt{2(U+h)}\, ds \leq \int_{C'(A\,,\,B)} \sqrt{2(U+h)}\, ds .$$

Di qui si deduce immediatamente che, se C è una curva chiusa interna al campo definito dalla disuguaglianza $U + h > 0$ ed avente tangente che varia in modo continuo, e se è

$$\int_{C} \sqrt{2(U+h)}\, ds \leq \int_{C'} \sqrt{2(U+h)}\, ds$$

per ogni altra curva C', analoga alla C ed appartenente ad un intorno di questa sufficientemente piccolo, la C è un'orbita periodica che un punto materiale libero può descrivere sotto l'azione di forze provenienti dalla funzione U. Non si dice con ciò che tutte le orbite chiuse diano dei minimi per l'integrale di $2(U + h)$, ma quello che a noi importa è che, se un minimo esiste nelle condizioni dette, quel minimo dà senz'altro una traiettoria chiusa.

3. Ciò premesso, siano L_1 e L_2 due curve chiuse, delle quali la prima interamente circondata dalla seconda e tali che le loro coordinate, considerate come funzioni dell'arco, siano continue insieme alle loro derivate dei primi due ordini. Sia poi, in tutto il campo A limitato dalle due curve, ed in prossimità di esso, $U(x , y) + h$ *sempre maggiore di zero*, ed inoltre, continua insieme alle sue derivate parziali dei primi due ordini. Ci proponiamo, allora, di dimostrare che *se sulle* L_1 e L_2 *si ha sempre, rispettivamente* (1),

$$T \equiv 2\frac{U+h}{\varrho} - \frac{\partial U}{\partial n} < 0 \ , \ T > 0 \quad \left(\varrho = \frac{x'y'' - x''y'}{(\sqrt{x'^2 + y'^2})^3}\right),$$

(1) Il senso positivo sulle curve è quello fissato nella Nota al n. 1.

esiste certamente un integrale periodico dell'equazione differenziale $T = 0$, *vale a dire, esiste un'orbita periodica per il problema dinamico qui considerato, la quale risulta compresa fra le curve* L_1, L_2.

4. Indichiamo con C una qualunque curva chiusa, rettificabile, appartenente al campo A e racchiudente la L_1 (1). Per la sua rettificabilità, esiste determinato e finito l'integrale

$$\int_C \sqrt{U+h}\, ds;$$

e poichè, per la continuità di $U+h$ e per l'ipotesi $U+h>0$, si può trovare un numero $m>0$ tale che, in tutto un campo A′ contenente nel suo *interno* il campo A, sia $\sqrt{U+h}>m$, ci troviamo nelle condizioni volute per la validità di un noto teorema di minimo dovuto al Lebesgue (2). Possiamo quindi affermare che esiste, fra le C, almeno una curva C_1, per la quale l'integrale della $\sqrt{U+h}$ assume un valore minore o tutto al più uguale a quello relativo a qualsiasi altra curva C. La C_1, appartenendo alla famiglia delle C è di certo continua, rettificabile e chiusa. Per poter però affermare, secondo quanto si è detto alla fine del n. 2, che essa dà un integrale dell'equazione (3), $T = 0$, occorre mostrare: 1°) che essa ha, in ogni suo punto, tangente determinata, che varia in modo continuo; 2°) che è completamente interna al campo A, vale a dire, che non ha punti sulle L_1, L_2. Sfortunatamente, se è possibile mostrare che la C_1 soddisfa alla prima delle due condizioni dette, non sembra si possa escludere che essa abbia punti sulle curve L_1, L_2. Tuttavia non ci lasceremo arrestare da questa difficoltà, che noi gireremo completamente mostrando, per altra via, come la C_1 soddisfi in fatto all'equazione (3).

5. Prima di proseguire occorre ricordare la seguente proposizione stabilita da G. A. Bliss (3): se la funzione $F(x, y, x', y')$, per tutti i punti (x, y) di un determinato campo e per ogni coppia (x', y') di valori non ambedue nulli, è continua insieme alle due derivate parziali dei primi tre ordini (4) e soddisfa alle relazioni

$$F(x, y, kx', ky') = kF(x, y, x', y') \qquad \text{per ogni } k>0$$

$$F_1 = \frac{1}{y'^2} F_{x'x'} = -\frac{1}{x'y'} F_{x'y'} = \frac{1}{x'^2} F_{y'y'} > 0;$$

(1) Questa C può anche coincidere, in tutto o in parte, con le curve L_1, L_2.

(2) *Intégrale, Longeur, Aire* (Annali di Matematica, 1902, n. 96). Vedi anche, per una proposizione più generale, la nostra Memoria già citata.

(3) *Sufficient condition for a minimum...* (Transactions of the American Math. Society, 1904).

(4) È però solo necessaria l'esistenza e la continuità di quelle derivate parziali del 3° ordine che contengono almeno una derivazione rispetto a x' o y'.

e se, inoltre, sull'arco di curva $C(P_1, P_2)$, *interna* al campo detto — e tale che le funzioni $x(s), y(s)$, che rappresentano le coordinate di un suo punto qualunque, siano continue insieme alle loro derivate dei primi due ordini — è sempre

$$F_{xy'} - F_{yx'} + F_1(x'y'' - x''y') < 0 \quad \text{(oppure } > 0);$$

allora è possibile congiungere i due punti P_1, P_2 con un'altra linea $C'(P_1, P_2)$, situata alla sinistra (destra) di C [1] ed avente a comune con questa solo i punti P_1, P_2, in modo che l'integrale di $F(x, y, x', y')$ [2], esteso alle $C(P_1, P_2)$, sia minore dello stesso integrale calcolato lungo un'altra qualsiasi curva congiungente i punti detti, appartenente al campo limitato dalle $C(P_1, P_2)$, $C'(P_1, P_2)$, e dotata ovunque, ad eccezione al più di un numero finito di punti, di tangente variabile in modo continuo.

6. Sia ora P un punto di C_1, appartenente a L_1 (oppure a L_2) e P_1, P_2 due punti di L_1 che comprendono fra loro P. Se poniamo

$$F(x, y, x', y') = \sqrt{U(x, y) + h} \cdot \sqrt{x'^2 + y'^2},$$

per questa funzione sono soddisfatte le condizioni dell'enunciato precedente (tenuto conto della nota relativa alle derivate terze) ed è, per le ipotesi fatte al n. 3,

$$F_{xy'} - F_{yx'} + F_1(x'y'' - x''y') = \frac{1}{2\sqrt{U+h}}\left(2\frac{U+h}{\varrho} - \frac{\partial U}{\partial n}\right) < 0$$

su tutto l'arco $L_1(P_1, P_2)$. Potremo dunque determinare la curva $C'(P_1, P_2)$, di cui si parla al numero precedente; e questa, trovandosi alla sinistra di $L_1(P_1, P_2)$, risulterà esterna al campo A. Siano, poi, P_1', P_2' due punti di $L_1(P_1, P_2)$ distinti da P_1 e P_2 e compresi, il primo, fra P_1 e P, e il secondo fra P e P_2. Congiungiamo P_1' e P_2' con una curva continua che si trovi tra la $L_1(P_1, P_2)$ e la $C'(P_1, P_2)$, e che non abbia punti comuni con queste, ad eccezione di P_1' e P_2'. Inoltre, tale arco di linea $C''(P_1', P_2')$ rimanga tutto interno al campo A' (nel quale si ha $\sqrt{U+h} > m$). Indichiamo con A_1 il campo che si ottiene da A sostituendo, all'arco $L_1(P_1', P_2')$ del suo contorno, l'arco $C''(P_1', P_2')$; e con B il campo che così si viene ad aggiungere ad A.

Il punto P, che non era interno ad A, viene ora a risultare *interno* ad A_1. Di più, vogliamo mostrare che la C_1, che dava il minimo di $\int \sqrt{U+h}\, ds$ per tutte le curve di A continue, rettificabili, chiuse e circostanti L_1, dà ancora il minimo per tutte le curve analoghe contenute in A_1.

[1] Il senso positivo di $C(P_1, P_2)$ va da P_1 a P_2.

[2] Qui x', y' indicano le derivate delle coordinate del punto corrente sulla C.

Invero, sia C_2 una di queste ultime. Se essa appartiene per intero ad A, la cosa è chiara di per sè. Supponiamo, invece, che esca da A, vale a dire, che si inoltri fra le $C''(P_1', P_2')$, $L_1(P_1', P_2')$.

Sia $C_2(P_3, P_4)$ un arco di C_2 appartenente a B, il quale abbia su L_1 solo gli estremi P_3, P_4. Scegliamo sopra esso i punti $Q' = Q_1, Q_2 \ldots, Q_n = Q''$ distinti da P_3, P_4 e tali che i segmenti rettilinei che ordinatamente li congiungono due a due, non incontrino mai nè C' nè L_1. Si indichi con $C_n(Q', Q'')$ la poligonale individuata da tali punti, e con $C(P_3, Q')$, $C(Q'', P_4)$ due curve di B aventi tangente variabile in modo continuo e congiungenti, la prima, P_3 e Q', e la seconda Q'', P_4. La curva composta degli archi $L_1(P_1 P_3)$, $C(P_3 Q')$, $C_n(Q' Q'')$, $C(Q'' P_4)$, $L_1(P_4 P_2)$, è, allora, tale (n. 5) che l'integrale di $\sqrt{U + h}$, calcolato lungo essa, risulta maggiore di

$$\int_{L_1(P_1 P_2)} \sqrt{U + h}\, ds .$$

Da ciò segue immediatamente

$$\int_{C(P_3 Q')} \cdots + \int_{C_n(Q' Q'')} \cdots + \int_{C(Q'' P_4)} \cdots > \int_{L_1(P_3 P_4)} \cdots .$$

Ora, se tenendo fissi gli estremi della spezzata $Q' Q''$, aumentiamo via via il numero dei suoi lati, in modo che essi tendano tutti a zero, l'integrale esteso a $C_n(Q' Q'')$ tenderà a

$$\int_{C_2(Q' Q'')} \cdots .$$

Possiamo quindi scrivere

$$\int_{C(P_3 Q')} \cdots + \int_{C_2(Q' Q'')} \cdots + \int_{C(Q'' P_4)} \cdots \geq \int_{L_1(P_3 P_4)} \cdots .$$

Facciamo tendere qui Q' a P_3, Q'' a P_4; il primo ed il terzo integrale tendono, allora, a zero, mentre il secondo tende all'integrale calcolato in $C_2(P_3 P_4)$. Si ha così

$$\int_{C_2(P_3 P_4)} \cdots \geq \int_{L_1(P_3 P_4)} \cdots .$$

Stabilito ciò, osserviamo che gli archi analoghi a $C_2(P_3, P_4)$, in C_2, sono in numero finito, oppure costituiscono un'infinità numerabile, come risulta da un noto teorema di Cantor. Se perciò considerano la curva C_3 che si

ottiene da C_2 sostituendo a tutti gli archi $C_2(P_3, P_4)$ i relativi archi $L_1(P_3 P_4)$ di L_1, questa C_3 risulta certamente continua, rettificabile [1], chiusa, tutta costituita di punti di A, e circondante L_1. Inoltre, per la disuguaglianza precedente è

$$\int_{C_2} \sqrt{U+h}\, ds \geq \int_{C_3} \sqrt{U+h}\, ds .$$

Si conclude, in base alla proprietà di minimo di C_1,

$$\int_{C_2} \cdots \geq \int_{C_3} \cdots \geq \int_{C_1} \cdots .$$

Resta così pienamente dimostrato che la curva C_1 dà, per l'integrale di $\sqrt{U+h}$, il minimo anche se al campo A sostituiamo quello più ampio A_1.

7. Sia ora P un punto qualunque di C_1, *interno* ad A. Applicando un risultato stabilito nella nostra Memoria citata (n. 29, osservazione finale) abbiamo che è possibile determinare un arco di C_1, che contenga P come punto *interno*, e che sia soluzione dell'equazione differenziale di Eulero relativa all'integrale di $\sqrt{U+h}$: equazione che non differisce dalla (3). Questa soluzione è tale che le coordinate di un suo punto qualunque, espresso in funzione dell'arco, risultano continue insieme alle loro derivate dei primi due ordini.

Se il punto P, invece che *interno*, fosse sul contorno di A, prenderemmo in considerazione il campo A_1, di cui si è parlato al num. precedente, e rispetto al quale P risulta *interno*, e giungeremmo ad un risultato identico a quello testè ottenuto.

Con ciò la proposizione enunciata al n. 3 è pienamente stabilita.

In una prossima Nota, dopo aver dato alcune estensioni del criterio ora dimostrato, ne stabiliremo un secondo.

[1] La sua lunghezza sarà minore della lunghezza di C_2 aumentata di quella di $L_1(P_1' P_2')$ e diminuita della somma delle lunghezze degli archi $C_2(P_3 P_4)$.

Economia matematica. — *Contributo alla teoria matematica della dinamica economica.* Nota I^a^ del dott. L. Amoroso, presentata dal Corrisp. M. Pantaleoni.

L'Economia matematica, nata con Cournot, e sviluppatasi con Jevons, Walras, Edgeworth, Fisher, è venuta in questi ultimi anni, mercè la grande opera di Vilfredo Pareto (1), ad acquistare i caratteri di scienza autonoma, che abbraccia, contemplandoli da un punto di vista teorico e generale, una classe molto estesa di fenomeni naturali, che comprensivamente vanno sotto il nome di fenomeni economici. La scienza, che così si è venuta a formare, deve essere considerata come una scienza matematica sul tipo della Geometria analitica e della Meccanica razionale. Come diceva anni or sono il senatore prof. Volterra in un discorso inaugurale (2), Descartes e Lagrange non esiterebbero a darle il titolo di Economia analitica.

Come la Meccanica razionale, l'Economia matematica comprende due parti: una parte statica, ed una parte dinamica. La formulazione matematica dei principii fondamentali della statica economica è stabilita esaurientemente nell'opera di Vilfredo Pareto. La dinamica economica è molto più arretrata. Il progresso dell'Economia matematica dipenderà, a nostro avviso, da una felice formulazione analitica dei principî fondamentali che regolano il movimento dei parametri, atti ad individuare la configurazione dei sistemi economici.

In due modi si possono concepire i fenomeni del moto. Come fenomeni di equilibrî successivi: si parte da una data configurazione di equilibrio A_0: variando le condizioni che determinano l'equilibrio (forze e vincoli) si passa dalla configurazione A_0 ad una nuova configurazione di equilibrio A_1; le condizioni che individuano l'equilibrio variano ancora, e si passa dalla configurazione A_1 alla configurazione A_2; e così via. In questo modo di concepire le cose si suppone che le variazioni delle condizioni, che individuano l'equilibrio (forze e vincoli), avvengano con discontinuità, e che fra due variazioni consecutive passi tanto tempo, quanto è necessario perchè il sistema economico assuma la nuova configurazione, che corrisponde alle condizioni

(1) Cfr. Pareto, *Manuale di economia politica*, Milano, 1906, *Appendice matematica*; *Manuel d'économie politique*, Paris, 1909, *Appendix mathématique* e soprattutto l'articolo *Économie mathématique* nella Encyclopédie des sciences mathématiques, t. I, vol. IV, pp. 591 e segg.

(2) Volterra, *Sui tentativi di applicazione della matematica alle scienze biologiche e sociali*. R. Università di Roma, Annuario per l'anno scolastico 1901-02.

trasformate. In sostanza si viene in tal modo a trascurare i fenomeni dell'inerzia, e le leggi della dinamica si ottengono applicando successivamente le leggi della statica.

Come in Meccanica, così in Economia tale concezione non corrisponde che molto imperfettamente a quello che succede nella realtà, in cui in generale avvengono in ogni istante variazioni delle *condizioni* dell'equilibrio, prima che il sistema abbia effettivamente raggiunto la posizione di equilibrio corrispondente alle condizioni esistenti nell'istante precedente.

Ci si può porre invece da un punto di vista del tutto differente, che diremo *infinitesimale*, e che è quello della ordinaria dinamica analitica. In ogni istante di moto, la configurazione, che un dato sistema economico assume, è identica alla configurazione di equilibrio che lo stesso sistema assumerebbe, sotto l'azione delle stesse forze applicate e degli stessi vincoli, purchè si aggiungano alle forze direttamente applicate altre forze, che misurano la resistenza che la materia oppone al moto, e che si dicono le *forze d'inerzia del sistema.*

È da questo secondo punto di vista più generale che ci poniamo in questa Nota, per studiare i fenomeni del moto economico.

2. Consideriamo un individuo in presenza di n beni economici $X_1, X_2, \ldots, X_n$. Consideriamo in uno spazio ad n dimensioni un sistema cartesiano ortogonale e portiamo su ciascun asse le quantità di ciascun bene X_i. Tali quantità le indicheremo indifferentemente con le lettere x_i ovvero ξ_i.

Se un individuo possiede la quantità ξ_1 del bene X_1, la quantità ξ_2 del bene X_2, ecc., la quantità ξ_n del bene X_n, diremo che esso sta nel punto materiale A di coordinate $\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_n$ ovvero costituisce il punto economico A.

Si dimostra che è sempre possibile determinare *sperimentalmente* una funzione

$$\varphi(x_1, x_2, \ldots, x_n), \tag{1}$$

che si dice *funzione indice dell'ofelimità* tale che delle due combinazioni

$$x_1^{(0)}, x_2^{(0)}, \ldots, x_n^{(0)}$$

ed

$$x_1^{(1)}, x_1^{(1)}, \ldots, x_n^{(1)}$$

l'individuo che si considera preferisce quella che corrisponde a valore più grande di φ.

Se la (1) è una funzione indice dell'ofelimità ogni funzione $F(\varphi)$, qualunque sia F, purchè continua e tale che la derivata $\frac{dF}{d\varphi}$ risulti sempre positiva, è ancora una funzione indice dell'ofelimità.

Le varietà ad $n-1$ dimensioni che si ottengono uguagliando ad una costante la funzione (1)

$$\varphi(x_1, x_2, \dots, x_n) = \text{cost} \tag{2}$$

costituiscono per l'individuo che si considera delle *varietà di indifferenza*, nel senso che tutte le combinazioni $x_1, x_2, \dots, x_n$ che corrispondono a punti diversi di una stessa delle varietà (2), recano all'individuo che si considera lo stesso piacere.

Le quantità $x_1, x_2, \dots, x_n$ possono indicare quantità consumate o più in generale quantità possedute. Nella scienza economica hanno interesse soprattutto le azioni ripetute, onde x_1 rappresenta per es. la quantità di farina che l'individuo considerato consuma ogni giorno, x_2 la superficie del campo di cui egli gode giornalmente, ecc. (1).

L'individuo che è in A o come diremo ora ed in seguito il punto economico A è sollecitato a muoversi dai suoi gusti, che possiamo rappresentare come una forza di cui le componenti secondo gli assi coordinati sono proporzionali alle derivate di una qualsiasi funzione indice dell'ofelimità, e quindi proporzionali a

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x_1}, \frac{\partial \varphi}{\partial x_2}, \dots, \frac{\partial \varphi}{\partial x_n}.$$

Ma A non sarà libero di muoversi a suo piacimento: dovrà invece esser soggetto a certi vincoli. Per considerare il caso più semplice dello scambio, il movimento dovrà avvenire in modo che in ogni istante il valore delle merci vendute sia pari al valore delle merci comprate, e quindi si abbia, se la merce X_n è la moneta e $p_1, p_2, \dots, p_{n-1}$ sono i prezzi delle merci $X_1, X_2, \dots, X_{n-1}$:

$$\sum_i^{1 \dots n-1} p_i(x_i - \xi_i) + (x_n - \xi_n) = 0$$

ovvero posto $p_n = 1$

$$\sum_i^{1 \dots n} p_i(x_i - \xi_i) = 0. \tag{3}$$

Il punto economico A_1 è quindi vincolato a rimanere sulla varietà (3).

Le equazioni dell'equilibrio si ottengono scrivendo che i movimenti comparabili con le forze sono impediti dagli ostacoli: quindi detto λ un

(1) Cfr. l'articolo citato di V. Pareto nell'*Encyclopédie des sciences mathématiques*, pag. 604.

moltiplicatore di Lagrange, esse sono:

$$(4)\qquad \begin{cases} \dfrac{\partial \varphi}{\partial x_i} = \lambda p_i \\ \sum_{i}^{1\ldots n} p_i (x_i - \xi_i) = 0 \,. \end{cases} \qquad i = 1, 2, \ldots n \,.$$

Il sistema (4), detto di Jevons-Walras è costituito da $n+1$ equazioni, che sono sufficienti in generale a determinare le $n+1$ incognite, e cioè il parametro λ e le coordinate $x_1, x_2, \ldots, x_n$ corrispondenti alla configurazione di equilibrio. Esse esprimono che le coordinate corrispondenti alla posizione di equilibrio rappresentano un certo punto dell'iperpiano (3), in cui l'iperpiano stesso è tangente alla varietà di indifferenza $\varphi = \text{cost}$.

In generale, se vi sono ϱ vincoli, rappresentati dalle equazioni:

$$(5)\qquad \psi_k(X_1 \ldots X_n) = 0 \,, \qquad k = 1, 2, \ldots \varrho$$

le equazioni che individuano la configurazione di equilibrio saranno

$$(6)\qquad \begin{cases} \dfrac{\partial \varphi}{\partial x_i} = \sum_{k}^{1\ldots\varrho} \lambda_k \dfrac{\partial \psi_k}{\partial x_i} & i = 1, 2 \ldots n \\ \psi_j = 0 & j = 1, 2, \ldots \varrho \end{cases}$$

e nella posizione di equilibrio, le varietà (5) a $n - \varrho$ dimensioni risultano tangenti ad una varietà di indifferenza $\varphi = \text{cost}$.

Consideriamo il caso, in cui le equazioni rappresentanti i vincoli, sieno in numero di $n-1$:

$$(8)\qquad \psi_k = 0 \qquad k = 1, 2, \ldots n-1.$$

In tal caso le equazioni (8) rappresentano la traiettoria descritta dal punto A. Il punto di arresto su tale traiettoria, si otterrà, considerando le equazioni

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x_i} = \sum_{k}^{1\ldots n-1} \lambda_k \frac{\partial \psi_k}{\partial x_i} \,, \quad i = 1, 2, \ldots n$$

ed eliminando per mezzo delle (8) i parametri $\lambda_1, \lambda_2, \ldots \lambda_n$. Si otterrà così l'equazione

$$(9)\qquad \frac{d(\psi_1, \psi_2, \ldots \psi_{n-1}, \varphi)}{d(x_1, x_2, \ldots x_{n-1}, x_n)} = 0 \,,$$

che associata alla (8) definisce le coordinate del punto di equilibrio.

Osserviamo in generale che la determinazione della configurazione di equilibrio è indipendente dalla ipotesi della misurabilità del piacere. Tale ipotesi fu discussa lungamente da Jevons, ma è estranea alla teoria dell'equilibrio economico: per determinare la configurazione di equilibrio, basta una funzione che cresce quando il piacere cresce, decresce quando il piacere decresce, cioè una funzione indice dell'ofelimità.

Vedremo che l'ipotesi della misurabilità del piacere è invece necessaria, allorquando si vuol passare dalla statica alla dinamica economica. Analogamente per determinare il moto di un sistema materiale occorre avere la misura delle forze applicate: per determinare la configurazione di equilibrio, basta invece una funzione *indice delle forze.*

3. L'individuo che è inizialmente nel punto A di coordinate $\xi_1, \xi_2, \ldots \xi_n$, occupa nella configurazione di equilibrio la posizione del punto B, le cui coordinate $x_1, x_2, \ldots x_n$, si ottengono risolvendo il sistema (6).

Quale è la legge del moto, quale cioè la traiettoria per passare da A a B, e quale la velocità in ogni istante?

Per risolvere il problema in generale, occorre cominciare a considerare le cose in un caso particolare.

Riprendiamo perciò il caso in cui le equazioni ai vincoli, siano le (8) in numero di $n - 1$, e supponiamo che, partendo da una posizione iniziale A, e, percorrendo la curva (8) in un determinato verso, si giunga ad un punto B, le cui coordinate si verificano simultaneamente alle equazioni (8) e (9).

Nel punto la B curva (8) sarà allora tangente ad una varietà di indifferenza

(10) $$\varphi = \text{cost.}$$

Supponiamo che la curva (8) sia tale che a partire dal punto B per un tratto finito BC essa giaccia sulla varietà (10): cioè che l'equazione (9) che per ipotesi è verificata quando per $x_1, x_2 \ldots x_n$ si pongono le coordinate del punto B, sia verificata ancora, quando per $x_1, x_2, \ldots x_n$ si pongono le coordinate di un punto qualsiasi del tratto BC della curva (8). Il problema che si impone, è allora il seguente: Che cosa farà, giunto in B, l'individuo che consideriamo: si arresterà in B o seguiterà a muoversi lungo la BC? E se succede questo secondo caso, conserverà la stessa velocità che aveva in B, o la velocità andrà diminuendo, ma conservando sempre lo stesso verso, ovvero infine il punto economico oscillerà intorno ad un punto dell'intervallo BC?

Più in generale, se un punto economico è obbligato a mantenersi sopra una varietà di indifferenza quali saranno le leggi del moto? E cioè quale sarà la traiettoria e quali le componenti della velocità in ogni istante?

Il problema corrispondente in Meccanica è quello del moto di un punto materiale obbligato a mantenersi sopra una superficie di livello, e cioè sopra

una superficie, ortogonale alle forze da cui il punto è sollecitato. Se il punto non è sollecitato che dal proprio peso, si tratta allora del moto in un piano orizzontale. Le leggi del moto sono determinate in questo caso dal principio di inerzia di Galileo, che afferma che il punto economico conserva in ogni istante in valore e direzione la velocità che aveva all'istante iniziale.

Affermare che un punto economico obbligato a mantenersi sopra una varietà di indifferenza e dotato di una certa velocità iniziale, si muove sulla varietà stessa, è affermare che esiste qualche cosa nelle azioni economiche, che corrisponde *almeno in parte* a quello che è l'inerzia in meccanica. Solo l'esperienza può decidere se questa ipotesi si verifica nella realtà: una volta decisa la questione, si può, senza ricorrere ulteriormente all'esperienza, scrivere le equazioni generali del moto economico.

In ogni punto di una stessa varietà di indifferenza un punto economico prova lo stesso piacere; sembra quindi naturale ammettere che, se esiste nel complesso economico qualche cosa, che corrisponde all'inerzia in Meccanica, ciò dipenderà essenzialmente dalla natura del punto economico considerato e dalla sua velocità iniziale, non già dalla posizione iniziale. Tale ipotesi si traduce analiticamente nel seguente:

Postulato fondamentale. — *Se un punto economico libero si muove sopra una varietà di indifferenza, il moto avviene in modo che la velocità in ogni istante dipende oltre che dal tempo, dalla velocità iniziale e non già dalla posizione iniziale del punto stesso. Dette* $x_1, x_2, \dots x_n$ *le coordinate, che individuano la posizione di* B *in un istante generico;* $x'_1, x'_2, \dots x'_n$, *le componenti della velocità:* $\xi_1, \xi_2, \dots \xi_n$ e $\xi'_1, \xi'_2, \dots \xi'_n$ *le stesse quantità corrispondenti alla posizione iniziale si ha*

$$x'_i = \Psi_i(t|x_1, x_2, \dots x_n|\xi'_1, \xi'_2, \dots \xi'_n) \qquad i = 1, 2, \dots n \tag{10}$$

In particolare se è identicamente

$$\psi_i \equiv 0 \qquad i = 1, 2, \dots n$$

si ha ancora:

$$x'_i = 0 \qquad i = 1, 2, \dots n$$

Ciò corrisponderebbe ad ammettere che non esista nel complesso economico, qualche cosa che corrisponda all'inerzia in Meccanica.

Supponiamo invece che le ψ_i non sieno identicamente nulle. Deriviamo le (10) rispetto al tempo; per mezzo delle equazioni così ottenute, eliminiamo $\xi'_1, \dots \xi'_n$, si otterrà allora:

$$m x''_i - \Phi(t|x_1, x_n|x'_1, \dots x'_n) = 0 \qquad i = 1, 2, \dots n. \tag{11}$$

Sono queste le equazioni differenziali del moto di un punto libero sopra una varietà di indifferenza. L'ipotesi enunciata nel postulato precedente,

equivale dunque a questo, che le equazioni differenziali della dinamica economica sieno del secondo ordine.

In una prossima Nota ci proponiamo di mostrare come sia possibile impostare l'esperienza per determinare la forma delle funzioni ψ_i ovvero delle Φ_i, ed inoltre dedurre dai principii stabiliti le equazioni generali della dinamica di un punto economico (*homo oeconomicus*).

Fisica. — *Sulla misura statica dell'attrito interno dei gaz.* Nota di G. Guglielmo, presentata dal Socio P. Blaserna

L'attrito interno dei gaz è stato determinato da parecchi fisici, sempre con metodi dinamici o indiretti, cioè deducendolo dallo smorzamento che esso produce sopra un disco sospeso orizzontalmente ad un filo elastico ed oscillante nel suo piano ed attorno al suo asse, oppure deducendolo dalla quantità di gaz che effluisce da un tubo capillare in condizioni note.

Il fatto che fisici autorevoli come Maxwell, O. Meyer, che tanto s'è occupato della teoria dei gaz, ed altri hanno prescelto questi metodi prova che essi sono i più adatti per la misura di questo attrito, però quando si voglia solamente mostrare la sua esistenza e la sua natura, e quindi non si richieda necessariamente la sua misura esatta, questi metodi non sono punto adatti, perchè non solo le esperienze relative non mostrano in modo semplice la natura dell'attrito, ma inoltre per ricavare da esse il suo valore si richiede un calcolo piuttosto lungo e relativamente difficile, tantochè è omesso, sia nei trattati di Fisica più estesi, sia nei trattati che si occupano specialmente della teoria dei gaz; quindi sarebbe certo impossibile esporre questo calcolo, anche sommariamente, nelle lezioni orali per quanto estese, e perciò questo argomento così importante della teoria dei gaz viene esposto in modo incompleto e quindi non scevro da oscurità.

Ho cercato perciò di determinare questo attrito seguendo nelle esperienze la definizione teorica solita che si riferisce alle condizioni più semplici.

Se si hanno due lamine piane, parallele, estese all'infinito e distanti δ fra le quali si trovi un gaz, e se una delle lamine è immobile e l'altra si muova nel suo piano con velocità v costante, il gaz interposto si metterà in moto e prenderà una velocità, diversa nei diversi strati di spessore infinitesimo paralleli alle lamine, proporzionale alla distanza dalla lamina immobile ed uguale a v nello strato adiacente alla lamina in moto. L'attrito consiste in una pressione tangenziale che il gaz dotato di tale moto speciale esercita sulla lamina in quiete nella direzione del moto e sulla lamina in moto in senso opposto (1).

(1) Il calcolo di questa pressione secondo la teoria cinetica dei gaz (importante

Secondo le leggi dell'attrito, confermate dall'esperienza, una superficie S di queste lamine sarà soggetta ad una forza: $\alpha = \pm \eta S v/\vartheta$ essendo η il coefficiente d'attrito interno del gaz.

Ho cercato appunto di misurare direttamente, staticamente, questa forza α agente sopra una e l'altra delle due lamine, seguendo quindi per i gaz il metodo che si usa per misurare l'attrito dei solidi.

Le esperienze da me eseguite, sebbene numerose ed in condizioni varie, lo furono precipuamente per iscopo di dimostrazione e di orientamento e perciò in condizioni molto imperfette. Le due lamine necessariamente limitate non erano nè rigorosamente piane nè rigorosamente parallele; il moto di una di esse prodotto a mano, sebbene regolato sopra un orologio che batteva i secondi, non era costante che in media, quindi l'attrito costante in media ma variabile nei diversi istanti produceva oscillazioni che rendevano più difficile la misura (tanto più dovendo l'attenzione esser divisa fra la produzione d'una velocità regolare e l'osservazione dell'effetto prodotto dell'attrito). Queste irregolarità producevano, nell'aria interposta fra le lamine, correnti irregolari che causavano due errori di segno contrario; esse cioè urtando sulle lamine vi producevano una pressione diversa dall'attrito che si aggiungeva a quella che si voleva misurare (1) e d'altra parte, specialmente quando la distanza fra le lamine superava un certo limite, esse disperdevano nell'ambiente l'energia ricevuta dalla lamina in moto dimodochè essa non agiva più sulla lamina in quiete.

Perciò queste esperienze preliminari dovrebbero essere ripetute in condizioni migliori e completate, specialmente eseguendo, quando ciò sia possibile, misure simultanee dell'attrito su entrambe le lamine. Credo tuttavia utile pubblicarle, perchè mi pare che possano avere qualche interesse, e non so quando mi sarà possibile ripeterle e completarle.

Una delle disposizioni usate è la seguente. Su due cilindri di legno o metallo, uguali, portati da due assi orizzontali paralleli che potevano girare entro appositi cuscinetti era avvolta e tesa a modo di cinghia di trasmissione una fascia di tela o carta larga quanto erano lunghi i cilindri o poco meno; facendo girare per mezzo di un'apposita manovella uno dei due cilindri la fascia suddetta si metteva in movimento e la sua parte piana superiore funzionava da lamina mobile nel suo piano con velocità costante ed uniforme. Al disopra di questa era sospesa mediante 4 lunghi fili sottilissimi di seta una lamina leggerissima di dimensioni uguali a quelle della

---

perchè fa vedere l'influenza della lunghezza della media corsa rettilinea e delle dimensioni delle molecole e dà modo di calcolarle) non differisce molto e non è nè più difficile nè più complicato del calcolo della velocità media delle molecole.

(1) Tuttavia questa pressione proporzionale al quadrato della velocità decresceva rapidamente e si poteva render trascurabile col diminuire essa velocità.

lamina mobile ossia a quelle della parte piana ed adiacente della fasci suddetta.

Se S è l'area, p il peso di questa lamina sospesa, ed è L la lunghezza dei fili di sospensione, λ il tratto di cui essa si sposta nel senso del moto quando la lamina sottostante si muove con velocità v sarà $p\lambda/L$ la forza che sollecita la lamina sospesa e la sposta dalla posizione di equilibrio quindi l'attrito sarà: $\alpha = \eta S v/\vartheta = p\lambda/L$ donde si ricava facilmente η.

Nelle mie esperienze i due cilindri erano di latta, due scatole, in ciascuna delle quali nel fondo e nel coperchio avevo infisso un tubo di ottone che faceva da asse (erano quindi imperfettamente cilindriche ed imperfettamente centrate) e riposava su di una cassa di legno senza coperchio, nell'orlo superiore della quale avevo fatto 4 profondi intagli che facevano da cuscinetti; 4 piccoli tacchi di legno collocati in questi intagli e sugli assi impedivano che questi saltassero fuori trascinati dal moto della fascia.

La lunghezza dei cilindri era di 21 cm., la distanza degli assi 35 cm. quindi l'area della parte piana della fascia era 21.35 cm² ossia 735 cm².

La lamina sospesa, di uguali dimensioni, era formata da un foglio di carta velina, sottilissima, visibilmente discontinua, quindi leggerissima, tesa e incollata sopra un telaio rettangolare formato con 4 lunghi steli di graminacea (grano, oppure orzo ecc., quali vengono usati, variamente colorati, nella fabbricazione delle sedie di paglia) divisi per metà per il lungo, spianati e poscia incollati alle estremità formanti gli angoli del telaio. Il tutto pesava 2,18 gr., essendo l'area 735 cm², ed era sospeso mediante fili lunghi 113 cm. alla distanza di 2 cm. dalla lamina mobile; quando i cilindri ruotavano di un giro al secondo, ossia quando la lamina mobile si muoveva colla velocità lineare di 38 cm. per secondo, la lamina sospesa era deviata nel senso del moto di 0,15 cm., osservati mediante un oculare terrestre ed una piccola scala collocata dietro e vicino all'estremità inferiore di uno dei fili. Ne segue: $2{,}18 \cdot 980 \cdot 0{,}15/113 = \eta \cdot 735 \cdot 38/2$ ossia $\eta = 2{,}03 \cdot 10^{-4}$ valore non molto diverso da quello ottenuto con metodi ed apparecchi più precisi.

Non ho eseguito esperienze con altre velocità e distanze fra le lamine, sia perchè l'apparecchio troppo imperfetto avrebbe dovuto essere ricostruito, sia perchè dovetti interrompere queste esperienze già troppo protratte oltre il previsto.

Siccome la lamina mobile nonostante la sua leggerezza e la sua grande area, veniva spostata d'un tratto invisibile a distanza, ho sospeso questa lamina, invece che a 4 lunghi fili, a due gioghi di bilancia leggerissimi e mobilissimi fatti con steli di graminacea divisi e spianati. Ciascuno di questi gioghi aveva la forma di H verticale, di cui il ramo trasverso, sporgente da entrambi i lati e terminante con due punte d'ago verticali e riposanti sopra due lastrine di vetro, costituiva il fulcro. La distanza fra i due rami

verticali di ciascun giogo era di 21 cm. cioè uguale alla larghezza della lamina sospesa, la distanza fra i due gioghi era 35 cm. cioè uguale alla lunghezza della stessa lamina, di cui ciascun angolo era appeso mediante un filo di seta cortissimo alla corrispondente estremità inferiore di uno dei rami verticali suddetti. Inoltre uno dei gioghi aveva incollata in un punto d'intersezione d'un ramo verticale col ramo trasverso, perpendicolarmente al piano dell' H, un'astina sulla quale si potevano collocare pesetti in forma di uncino o di cavaliere per ottenere o ristabilire la posizione d'equilibrio del sistema. La stabilità e la voluta sensibilità di questo poteva essere ottenuta nel modo solito usato nei gioghi di bilancia.

Per le ragioni suddette non ho potuto eseguire misure con questa disposizione, ed ho solo potuto accertare la grande mobilità per l'azione di forze piccolissime.

Un'altra disposizione certamente utilissima è quella di circondare la lamina sospesa con un piano di guardia, disponendo cioè al disopra della lamina mobile una lamina parallela e fissa avente un grande intaglio rettangolare nel quale dovrebbe esser contenuta, con picccolissimo intervallo e nello stesso piano la lamina mobile sospesa nei modi indicati.

Ciò allo scopo di evitare che le perturbazioni, che certamente si producono nel movimento dell'aria presso gli orli delle lamine, influiscano sulla forza che si misura.

Non è possibile, colle suddette disposizioni, di misurare la forza ritardatrice agente sulla lamina in moto, perchè essa è certamente trascurabile rispetto all'attrito della fascia sui cilindri e degli assi sui cuscinetti.

Prima di queste esperienze ne ho eseguito molte altre con una disposizione teoricamente meno semplice ma che praticamente ha il vantaggio di non richiedere pressochè nessun preparativo, purchè si disponga di un qualsiasi apparecchio di rotazione.

Al disopra e parallelamente ad un disco orizzontale, che potevo far ruotare (nel suo piano ed attorno al suo asse) con velocità costante e nota, ho sospeso mediante un sottil filo metallico un altro disco di ugual diametro, che per effetto della rotazione del disco sottostante veniva deviato d'un certo angolo mediante torsione del filo suddetto e dal valore di quest'angolo potevo dedurre quello del coefficiente d'attrito.

[Se invece si facesse girare il disco sospeso (facendo girare con velocità costante l'asta o cono cui è appeso il filo di sospensione di esso disco) fra due dischi immobili, il superiore dei quali abbia un largo foro per cui passi il filo suddetto, il momento della torsione di questo filo misurerà quello dell'attrito subìto dal disco sospeso e ruotante. La misura della torsione del filo, ruotante anch'esso attorno al suo asse, presenta qualche difficoltà sormontabile però in varî modi].

Questa disposizione molto semplice (quando il disco sospeso è immobile) lascia qualche dubbio sulle possibili perturbazioni dovute all'azione della forza centrifuga sul gaz ruotante (la quale però decresce anch'essa proporzionalmente al quadrato della velocità) e richiede inoltre alcune dimostrazioni e calcoli preliminari, ciò che non è senza inconvenienti, se le esperienze sono destinate a scopo didattico.

Noto il peso p ed il raggio R del disco sospeso occorre ammettere o dimostrare che il suo momento d'inerzia M è uguale a $pR^2/2$ e quindi, determinata la durata T dell'oscillazione semplice, calcolare il momento di torsione unitaria μ_1 (per l'arco 1) mediante la nota formula

$$T = \pi \sqrt{M/\mu_1} \quad \text{ossia} \quad \mu_1 = \pi^2 M/T^2 .$$

Inoltre la velocità dei diversi elementi di superficie del disco rotante è diversa, quindi sono diversi l'attrito ed il suo momento per gli elementi corrispondenti del disco sospeso. Ammesso, ciò che richiederebbe una speciale dimostrazione, che per ognuno di questi valga la formula dell'attrito che vale nel caso di velocità uniforme, col valore della velocità dell'elemento corrispondente del disco in moto, siccome questa per un elemento anulare di raggio r ed $r + dr$ e per un disco che faccia n giri al secondo sarà $2\pi nr$, ne segue che l'attrito che subisce l'elemento corrispondente del disco in quiete sarà:

$$\eta . 2\pi nr . 2\pi r\, dr/\vartheta \quad \text{ossia} \quad 4\pi^2 n\eta r^2 dr/\vartheta$$

se ϑ è la distanza dei due dischi, ed il suo momento sarà:

$$\eta . 4\pi^2 n r^3\, dr/\vartheta$$

ed il momento dell'attrito sull'intero disco sarà

$$\eta . 4\pi^2 n \int_0^R r^3\, dr/\vartheta \quad \text{ossia} \quad \eta . \pi^2 n R^4/\vartheta$$

che sarà uguale a $\mu_1 \alpha$ se α è la deviazione subita dal disco sospeso. Si ha dunque

$$\eta = \mu_1 \alpha \vartheta/\pi^2 n R^4$$

oppure siccome $\mu_1 = \pi^2 M/T^2$ ed $M = pR^2/2$

$$\eta = p\alpha\vartheta/2nR^2T^2 .$$

Mi son servito per queste esperienze dell'apparato di Arago per il magnetismo di rotazione; un asse conico verticale, che poteva ruotare entro un apposito cuscinetto fisso ad un tavolo, portava una puleggia e al disopra di

questa uno spesso disco di rame di 21 cm. di diametro; una corda senza fine trasmetteva a questa puleggia e disco il movimento, prodotto a mano, d'un piccolo volano orizzontale provvisto di un'apposita gola e di una manovella.

Il disco sospeso era d'alluminio, spesso 0,5 mm., di 10 cm. di raggio, pesante 42,8 gr., e su di esso avevo tracciato una divisione di 10° in 10°; il filo di sospensione era fissato superiormente ad una delle solite teste delle bilancie di torsione, cioè ad un asse verticale leggermente conico, provvisto d'un orlo cilindrico di 3 cm. di diametro, con un segno che serve da indice, mobile entro un cuscinetto munito anch'esso d'un orlo cilindrico combaciante col precedente e diviso in gradi.

Osservata e notata la posizione del disco sospeso rispetto ad un indice fisso, e quella dell'indice sulla testa graduata, facevo ruotare il disco di rame con velocità crescente lentamente, interrompendo anche talvolta per breve tempo la rotazione, cercando cioè di evitare che il disco sospeso acquistasse troppo slancio e poi cercavo di mantenere una velocità di rotazione costante ed osservavo la posizinne (media) del disco rispetto all'indice fisso. Talvolta invece facevo ruotare la testa graduata in modo da ricondurre il disco sospeso, deviato dall'attrito, alla posizione iniziale rispetto all'indice fisso, ma più spesso combinavo questi due modi d'osservazione cioè riconducevo il disco sospeso approssimativamente alla posizione iniziale ma ne osservavo il più esattamentte possibile la deviazione residua; la somma algebrica delle due deviazioni, quella della testa graduata e quella del disco, dava la torsione cercata del filo.

Per ottenere più facilmente la stabilità della posizione del disco sospeso ho anche cercato di smorzarne le oscillazioni; a tale scopo nel centro e al disopra di questo era masticiata perpendicolarmente un'astina lunga circa 10 cm. che attraversava il foro centrale d'un recipiente anulare, (un essicatore quale si usa collocare sotto la campana d'una macchina pneumatica) contenente acqua oppure olio, nel quale pescavano due palette fisse all'astina; alla sommità di questa era attaccato il filo di sospensione. Non ho trovato molto vantaggiosa questa disposizione forse perchè lo smorzamento era troppo intenso e troppo lento e irregolare il moto del disco.

Ecco il risultato medio di alcune determinazioni:

Raggio del disco sospeso 10 cm., peso dello stesso 42,8 gr., momento d'inerzia 2140 gr. cm^2.

Filo di sospensione di rame spesso 0,1 mm., lungo 25 cm., durata dell'oscillazione semplice del disco suddetto 20 secondi.

Essendo la distanza dei due dischi 0,5 cm. e la velocità di rotazione 1 giro al secondo, il disco sospeso venne deviato di 45° (in media) ossia 0,71. Ne risulta:

$$\eta = \frac{2140 . 0{,}71 . 0{,}5}{400 . 1 . 10^4} = 1{,}88 . 10^{-4}.$$

Nelle suddette condizioni si ottiene dunque un buon valore pel coefficiente d'attrito, ma il valore di questo risulta invece molto diverso quando cambino le condizioni delle quali pure si tiene conto nella formula.

Così triplicando la distanza dei due dischi ($\vartheta = 1{,}5$ cm.) la deviazione del disco sospeso, che avrebbe dovuto ridursi ad un terzo di quella precedente, era invece minima, ed anche quadruplicando la velocità, non ottenni che una deviazione di 5° invece di 60°. Dunque, forse per l'imperfezione dell'apparato, il movimento dell'aria per effetto della forza centrifuga è trasportato lateralmente e non giunge che in piccola parte fino al disco sospeso.

Ho cercato di rimediare empiricamente a questo inconveniente circondando i due dischi con una larga fascia cilindrica e verticale di lamina di rame distante circa 2 cm. dall'orlo del disco rotante ed ho così ottenuto migliori risultati anche per $\vartheta = 1{,}5$ cm.

Ho altresì collocato il disco sospeso entro una scatola cilindrica ruotante avente nella faccia superiore un foro centrale nel quale passava il filo di sospensione; il valore di η risultò notevolmente maggiore del vero, ed ho ottenuto valori prossimi al vero solo con velocità di rotazione piccolissime p. es. 1 giro in 11 secondi.

Ho eseguito finalmente esperienze in condizioni migliori; al disco di rame suddetto, che era leggermente conico, ho fissato un disco di buon vetro da specchi, che ho cercato di ridurre ben perpendicolare all'asse di rotazione, assicurandomene con mezzi ottici.

Al disopra di questo, a distanza di 0,5 cm., ho fissato stabilmente una tavoletta ben spianata di noce, avente un foro centrale di 10 cm. di diametro, coassiale col disco girevole sottostante. Entro questo foro si trovava il disco sospeso di lamina d'alluminio, di 4,9 cm. di raggio, in modo che non toccasse in nessun punto l'orlo del foro e che le faccie inferiori della tavoletta e del disco fossero nello stesso piano (spesso il disco era di pochissimo più basso). La tavoletta faceva così da anello di guardia.

Ecco i dati relativi ad alcune determinazioni.

Raggio del disco 4,9 cm., peso 6,28 gr., momento d'inerzia 75,36 gr. cm^2., durata dell'oscillazione semplice 18 secondi, al quadrato 324 sec^2. Distanza dei due dischi 0,5 cm.

Per la velocità di 1 giro al secondo del disco girevole, il disco sospeso venne deviato in media di 60° ossia 1,05. Ne risultò:

$$\eta = \frac{6{,}28 \,.\, 1{,}05 \,.\, 0{,}5}{2 \,.\, 49^2 \,.\, 324} = 2{,}1 \,.\, 10^{-4}$$

e valori non molto diversi ottenni anche aumentando la velocità di rotazione.

Ho eseguito qualche esperienza anche con lamine cilindriche coassiali, una interna (o anche esterna), metallica fissata perpendicolarmente al disco rotante suddetto, l'altra esterna (o anche interna), di cartone sospesa al filo di torsione. Credo che questa disposizione, (cui sarebbe facile adattare cilindri di guardia) eviti in gran parte gl'inconvenienti che presenta l'uso dei due dischi suddetti; tuttavia ho trascurato di prender nota dei risultati ottenuti in una esperienza da lezione.

Chimica-fisica. — *Sulla dissociazione dei sali misti idrati.* Nota di Luigi Rolla e Giovanni Ansaldo (1), presentata dal Corrisp. A. Garbasso.

1. La determinazione degli equilibrî nei sistemi formati da sali misti idrati e dai prodotti della loro dissociazione è subordinata alla conoscenza della composizione di tutte le fasi che si trovano a coesistere.

Per questa considerazione, Ostwald non attribuisce alcun valore quantitativo alle esperienze di Hollmann (2), ma d'altra parte non sarebbe possibile coi metodi analitici diretti risolvere la quistione. Una via indiretta, almeno per alcuni casi particolari, può aversi studiando il comportamento nella dissociazione dei cristalli misti

$$(1) \qquad \begin{matrix} Zn\,SO_4\,,\ x\ FeSO_4\ (1+x)\ 7\ H_2O \\ MgSO_4\,,\ x\ FeSO_4\ (1+x)\ 7\ H_2O \end{matrix}$$

alla temperatura, alla quale, secondo la teoria stabilita in una Nota precedente (3), le curve di tensione di vapore dei due sali si tagliano. È possibile infatti, a tale temperatura, avere un criterio, per lo meno qualitativo, sul grado d'idratazione del prodotto solido della dissociazione.

La condizione necessaria e sufficiente affinchè in uno dei sistemi ternarî (1) costituiti da tre fasi, una di queste, a temperatura costante, abbia una composizione tale che si possa esprimere linearmente in funzione di quella delle rimanenti, è che sia

$$dp = 0\ ,$$

indicando con p la pressione a cui sistema è sottoposto (4).

Se si indica con

$$\begin{matrix} m_1' & , & m_2' & , & m_3'; \\ m_1'' & , & m_2'' & , & m_3''; \\ m_1''' & , & m_2''' & , & m_3''' \end{matrix}$$

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Generale della R. Università di Genova.

(2) Lehrbuch der. Allg. Ch. II$_2$, pag. 184.

(3) Questi Rendiconti, vol. XX (1911), ser. 5ª, 1° sem., pag. 112.

(4) Roozeboom, *Heterogene Gleichgewichte*, III vol. (von F. A. H. Schreinemakers), pag. 285.

la massa dei componenti 1, 2, 3 rispettivamente nella prima, seconda e terza fase, e si pone

$$\frac{m_2'}{m_1'} = c_2' \ , \quad \frac{m_3'}{m_1'} = c_3'$$
$$\frac{m_2''}{m_1''} = c_2'' \ , \quad \frac{m_3''}{m_1''} = c_3''$$
$$\frac{m_2'''}{m_1'''} = c_2''' \ , \quad \frac{m_3'''}{m_1'''} = c_3''' \ ,$$

nel nostro caso particolare, si ha

$$c_2''' = 0 \quad , \quad c_3''' = 0.$$

Quando la condizione sopra enunciata si verifica, si dovrà avere

$$\frac{c_2'}{c_3'} = \frac{c_2''}{c_3''} . \tag{2}$$

Fra i varî casi che si possono distinguere nello studio della dissociazione dalle miscele isormofe c'è quello nel quale la curva di tensione si riduce a una retta che unisce i punti estremi nel diagramma (concentrazione, tensione), i quali rappresentano le tensioni dei sali semplici.

Ammettere queste ipotesi equivale a generalizzare la legge di Wüllner valida per le soluzioni e per le miscele binarie, per es., di benzolo e di cloruro di etilene e di bromuro di propilene, di tetracloruro di carbonio e toluolo, di acido carbonico e di cloruro di metile (1).

Quando la tensione dei componenti, è identica, la retta diventa parallela all'asse delle concentrazioni, e dunque per ogni punto è valida la (2).

L'esperienza dice che per i sali monoclini che possono riguardarsi come soluzioni solide di $Zn\,SO_4 . 7H_2O$ nel $Fe\,SO_4 . 7H_2O$, esiste realmente una temperatura alla quale la tensione del vapore è indipendente dalla concentrazione. Abbiamo dunque un sistema monovariante ternario e trifasico.

Anche nella teoria delle miscele binarie si considera il caso che la curva di tensione si riduca a una parallela all'asse delle ascisse (2), sebbene non vi sia ancora alcuna determinazione sperimentale in proposito (3).

Il risultato della teoria formulata dapprima da Gibbs (4) e generalizzata poi da Saurel (5) si può riassumere dicendo che la « condizione neces-

(1) Roozeboom, loc. cit., vol. II, pag. 21.

(2) Ostwald, Lehabuch, II, 2, pp. 589 e 614; Roozeboom, loc. cit., II vol., pag. 10; Planck, Zeitschr. f. phyt. ch., 2, 404.

(3) Roozeboom, loc. cit., II vol., pag. 23.

(4) Gibbs, *On the equilibrium of heterogeneous substances*, pag. 156; Duhem, *Traité de Mécanique Chimique*, vol. IV, pp. 329 segg.

(5) Journ. of phys. chem. 5, 35.

saria e sufficiente affinchè un sistema ternario costituito da tre fasi possa essere solo monovariante è che in esso avvenga una *reazione di fase*, ossia nel nostro caso, che si verifichi la (2).

2. La temperatura alla quale l'esperienza doveva essere eseguita fu determinata col metodo esposto nella Nota già citata.

È difficile ottenere per due misure consecutive esattamente lo stesso valore della temperatura alla quale il dislivello nelle due branche del manometro è nullo; e ciò si comprende quando si pensi alle numerose cause d'errore che non è facile eliminare.

Per otto esperienze successive si ebbero i seguenti valori:

16°,6; 16°,3; 16°,4; 16°,5; 16°,8; 16°,5; 16°,4; 16°,3.

In media, dunque, 16°,4 $[\theta = 289{,}49]$.

Se si calcola colla formula (13) della Nota più volte citata, ponendo

	Q_0	C	A	
$ZnSO_n, 7H_2O$	— 256	— 55,96	— 351,19	$[T = 291{,}11]$
$FeSO_n, 7H_2O$	1100	— 60,46	— 229.4	$[T = 303{,}77]$,

si ottiene

$$\theta = 303{,}1 \text{ (calcolato)}.$$

I valori sperimentali introdotti in questo calcolo sono quelli di Frowein e di Cohen: la differenza notevole che si riscontra tra il valore della temperatura calcolata e, misurata quella si spiega osservando che troppo pochi sono i punti determinati della curva di tensione del $ZnSO_n . 7H_2O$, troppo basso essendo il punto di trasformazione di questo sale. D'altra parte, un errore di una unità nella prima cifra decimale nel denominatore della (13), porta già ad errori notevoli nel calcolo di θ.

I cristalli misti venivano preparati con ogni cura a fine di evitare la facile ossidazione del sale ferroso. Si scioglievano a bagno maria, adoperando acqua distillata bollita, leggermente acidificata con H_2SO_4, quantità variabili di solfato ferroso e solfato di zinco purissimi, in una bevuta chiusa dalla quale era stata aspirata l'aria sostituendola con gas illuminante che aveva attraversato un grande tubo a U pieno di pomice imbevuta di una soluzione di pirogallolo e potassa. La temperatura, finchè la soluzione non era completa, si manteneva di qualche grado al di sotto del punto di trasformazione del $ZnSO_4 . 7H_2O$, indi si abbassava fino a circa 14°, per non meno di 12 ore.

I cristalli misti che si formavano, raccolti rapidamente, venivano asciugati su carta bibula, compressi, polverizzati ed analizzati mediante una soluzione titolata di permanganato di potassio.

Pesando eguali quantità di una certa miscela di $ZnSO_4 . 7H_2O$ e di $FeSO_4 . 7H_2O$, aggiungendo la stessa quantità di acqua e lo stesso numero

di centimetri cubici di H_2SO_4 normale e facendo la soluzione alla stessa temperatura (nello stesso termostato), e lasciando poi cristallizzare i sali misti a temperature diverse, si può misurare la solubilità del $ZnSO_4 . 7H_2O$ nel solfato ferroso. I risultati di quattro determinazioni sono riassunte nella seguente tabella:

TABELLA I.

Soluzione				Temperatura	Sale misto
$ZnSO_4, 7H_2O$	$FeSO_4, 7H_2O$	acqua	H_2SO_4N	di cristallizzazione	$ZnSO_4, 7H_2O$ %
gr. 3,7	gr. 50	cc. 60	cc. 3	18°,0	4,627
				28°,0	3,718
gr. 3,0	gr. 45	cc. 45	cc. 3	19°,0	2,531
				25°,0	1,701

Queste misure possono dare un'idea, per lo meno qualitativa, del calore di solubilità del solfato di zinco nel solfato ferroso.

Le misure di tensione di vapore erano eseguite ponendo in una boccia del tensimetro differenziale un po' di solfato di zinco eptaidrato purissimo e nell'altra una certa quantità di sale misto. Il termostato era mantenuto almeno per 24 ore alla temperatura alla quale si faceva la lettura dell'altezza della paraffina sulle due branche del manometro. Il controllo si aveva ripetendo l'esperienza col solfato ferroso.

La seguente tabella riproduce i risultati di otto misure. La seconda colonna dà le temperature centigrade alle quali la tensione del sale misto e di quelli semplici è uguale.

TABELLA II.

$FeSO_4, 7H_2O$ % nel sale misto	Temperatura
96,28	16°,35
95,37	16,30
93,13	16,4
89,47	16,5
74,75	16,5
66,20	16,4
55,09	16,1
37,46	16,4

È raggiunta così la prova che la dissociazione dei sali misti

$$ZnSO_4 , x\ FeSO_4 , (1 + x)\ 7H_2O$$

monoclini è « *normale* », ossia ciascun sale componente vi si disidrata come

quando è isolato. La fase solida che prende origine è una soluzione solida a cui spetta la composizione

$$Zn\,SO_4\ ,\ x\ FeSO_4\ ,\ (1+x)\ 6H_2O$$

conservando x lo stesso valore che ha nel sale più idratato.

Ciò equivale d'altra parte a dire che il sale misto si comporta come la miscela greggia dei due solfati.

3. Secondo le esperienze di Hollmann, le curve di tensione di vapore dei sali misti idrati giacciono sempre al disotto della retta che congiunge le tensioni dei due componenti col diagramma (x, p). Che anzi, secondo Hollmann, « l'aggiunta di piccole quantità di un sale isomorfo abbassa la tensione di quell'idrato che si trova in quantità preponderante (solvente solido), anche quando la tensione di vapore del sale aggiunto sia da sè più grande di quella dell'altro » (1).

Quando noi consideriamo i sali $Fe\,SO_4\ ,\ x\ Zn\,SO_4\ (1+x)\ 7H_2O$, se l'isoterma $(T = \theta)$ di tensione, al variare di x, non è rettilinea, bisogna necessariamente ammettere che il sale meno idratato, se è un sale misto, sia rappresentabile col simbolo

$$Fe\,SO_4\ ,\ y\ Zn\,SO_4\ ,\ (1+y)\ n\ H_2O\,,$$

essendo $n < 7$, $y \neq x$.

Ciò si verifica per le soluzioni solide di $Fe\,SO_4\,,7H_2O$, ossia per i sali misti rombici. Ma se il risultato di Hollmann fosse generale, si escluderebbe senz'altro la possibilità che la curva sia ascendente, mentre che l'esperienza afferma che la tensione, al crescere di x, cresce sempre fino a che non sia raggiunto il limite della lacuna di miscibilità.

Qui la linea comincia a correre parallela all'asse delle ascisse, e il valore costante della tensione è quello che spetta al sale misto la cui composizione corrisponde a quella del limite dei sali rombici. C'è dunque una discontinuità, giacchè, se si assume come asse delle ascisse la retta congiungente i valori della tensione dei sali semplici e come origine quello corrispondente al solfato di zinco, ogni punto della curva relativo ai sali rombici rappresenta la differenza fra la tensione di questi e quella dei sali monoclini.

Le misure, eseguite col tensimetro differenziale, non possono avere la precisione di quelle che si riferiscono ai sali monoclini, perchè si tratta qui di apprezzare delle differenze, anzichè delle eguaglianze di tensione. L'esperienza, anche in questo caso era eseguita ponendo in una boccia del tensimetro alquanto solfato ferroso e nell'altra il sale misto. Mantenuto il termostato a 16°,4 per almeno 24 ore, si ripeteva la misura sostituendo al solfato ferroso

(1) Hollmann, *Zeitschr. f. phys. Chemie.* 37, 195. Cfr. Bruni, *Feste Lösungen u. Isomorphismus*, pag. 15 e nota 23.

il solfato di zinco, e i risultati dovevano coincidere, almeno dentro certi limiti. I valori riportati nella tabella sono la media di parecchie determinazioni. Le letture si facevano con un buon catetometro Soleil. Gli ultimi numeri si riferiscono ai sali misti compresi nella lacuna di miscibilità, costituiti dunque da una miscela di cristalli delle due forme. rombica e monoclina.

Tabella III.

$(FeSO_4, 7H_2O)$ % nel sale misto	Differenza di tensione in mm. di paraffina ($d = 0{,}80$)
1,74	1,7
3,71	4,17
4.26	4,56
7,83	5,65
9,99	6,75
14,60	9,2
17,11	8,6
24,3	8,9
29,76	8,6

La conseguenza che si può trarre immediatamente da queste misure e da quelle riportate nella Tabella II è che la quantità relativa dei due solfati nel sale misto influisce sul grado di idratazione della soluzione solida che prende origine dal processo dissociativo. Ma il fenomeno non è continuo: i sali rombici solo dànno luogo a una fase solida la cui idratazione non può essere determinata. La discontinuità nella curva di tensione permette di concludere che questo prodotto della dissociazione è una soluzione solida.

Sismologia. — *Sul violento terremoto a Zante nel pomeriggio del 24 gennaio 1912.* Nota di G. Agamennone, presentata dal Socio E. Millosevich.

Sebbene fino ad oggi siano pervenute, e soltanto per mezzo dei giornali politici, poche notizie su questo nuovo disastro che viene a colpire così inaspettatamente la bella isola di Zante alla distanza di soli 19 anni dall'ultimo e terribile periodo sismico che si scatenò nel 1893 sulla disgraziata isola, pure credo utile di riferire senza ritardo sulle registrazioni avutesi in questa occasione a Rocca di Papa ed a Roma ed in altri pochi osservatorî italiani ed esteri, di cui finora si hanno notizie precise. Premetterò tuttavia un breve cenno dei principali risultati che dal chiarissimo professore comm. A. Issel, unitamente allo scrivente, furono dedotti da uno studio particolareggiato, eseguito in parte sul posto, in occasione del lungo periodo

sismico di Zante del 1893, e ciò dietro incarico del nostro Ministero di agricoltura, industria e commercio (1).

Il prof. Issel indirizzò le sue indagini alla costituzione geologica ed ai fenomeni geodinamici dell'Isola, in genere, agli effetti meccanici ed ai caratteri peculiari delle scosse più notevoli durante gli ultimi parossismi, alla ipotesi più soddisfacente per l'interpretazione dei fenomeni descritti, e infine alle norme edilizie per impedire futuri disastri ecc. Lo scrivente si occupò principalmente della cronistoria dei terremoti di Zante e della precisa determinazione oraria delle singole scosse del periodo sismico iniziatosi fin dall'agosto del 1892, ma che cominciò a manifestare la sua violenza il 31 gennaio 1893, calcolò la velocità e l'estensione delle onde sismiche dovute alle scosse principali e indagò, infine, sulla possibile relazione tra i fenomeni sismici di Zante e quelli verificatisi in Italia nel medesimo intervallo di tempo.

Il nostro esame dimostrò la poca o niuna probabilità di questa relazione, sostenuta appunto in quel tempo da qualche sismologo, e fece concludere ad una indipendenza tra i focolari sismici italiani e della Grecia, stando almeno ai fatti conosciuti. Il ricordo dei terremoti avvenuti nel passato a Zante, quali la storia ci aveva tramandati, provò che l'isola è sempre stata bersagliata da numerosissimi terremoti e frequentemente violenti e funesti. Basti dire che il numero di tutte le scosse, da me conosciute e verificatesi dal 1825 a tutto il 1893, somma a ben 2870, cifra che deve senza dubbio costituire un minimo, se si pensi che la memoria di molte altre scosse, specialmente deboli, è andata perduta, soprattutto negli anni più remoti. Nel solo anno 1893 se ne contarono ben 900! Però, mi affretto a dire che alla triste celebrità acquistata da Zante in fatto di terremoti, hanno concorso efficacemente altri centri sismici attivissimi che circondano l'isola a minore o maggiore distanza, e che nell'agire si alternano sia tra loro, sia col focolare dal quale dipendono i fenomeni geodinamici proprî di Zante. In quanto ad una pretesa periodicità trentennale, sostenuta da qualcuno, con la quale ricorrono i più gravi terremoti, noi dimostrammo che non vi era su ciò nulla di sicuro; ed anche il recente disastro, verificatosi a soli 19 anni di distanza da quelli del 1893, viene a confermare vieppiù la tesi da noi allora sostenuta.

Arrestandoci al terribile periodo sismico del 1893, come quello che per opera nostra fu il meglio studiato in confronto di tutti gli altri precedenti, si ritenne probabile che l'epicentro fosse situato in mare ad una distanza d'una diecina di chilometri a sud-est della punta più meridionale dell'isola. Tra le innumerevoli scosse, le più violenti furono indubbiamente quelle del

(1) A. Issel e G. Agamennone, *Intorno ai fenomeni sismici osservati nell'isola di Zante durante il 1893* (Ann. dell'Uff. Centr. di Met. e Geodinamica, vol. XV, parte 1ª, 1893, pag. 65).

31 gennaio e 17 aprile 1893. La scossa del 31 gennaio fu fortissima alle isole *Strofadi* verso il sud, si propagò più o meno sensibile a tutta la parte occidentale della Morea e fino a *Navarrino* e *Calamatta*, rispettivamente a c. 120 e 140 Km. SE da Zante; verso oriente fu sentita a *Tripolitza* (Km. 135) nell'Arcadia, ma passò inosservata nell'Argolide. Sembra tuttavia che sia stata avvertita, sebbene lievissimamente, da qualche persona ad *Atene* (Km. 250). Verso settentrione si estese debolmente fino a *Corfù* (Km. 220), ma non fino a *Valona* nell'Albania; e verso occidente si propagò debolissima fino a *Catania* (Km. 515). Sotto forma microsismica si estese ben più lungi, facendo funzionare i sismoscopî di *Mineo* (Km. 550) e di *Benevento* (Km. 645) e perturbando il sismometrografo di *Roma* (Km. 850) ed i pendoli orizzontali a registrazione fotografica di *Nicolaiew* (Km. 1360) e di *Strasburgo* (Km. 1600).

L'altra scossa del 17 aprile fu certamente alquanto più intensa, non solo a giudicare dalle maggiori rovine prodotte a Zante e dal fatto che questa volta fu con tutta certezza sentita ad *Atene* e meglio avvertita a *Catania*, tanto che ne fu persino destata qualche persona, ma anche perchè le onde sismiche fecero agire in Italia i sismoscopî di altri tre Osservatorî, e cioè quello di *Ceccano* (Km. 770), quello Ximeniano di *Firenze* (Km. 940) e quello di *Padova* (Km. 1120), ed inoltre all'estero rimase perturbato anche il magnetografo di *Potsdam* (Km. 1730).

Per quanto non si posseggano ancora notizie particolareggiate sulla recente catastrofe di Zante, è da ritenersi tuttavia, e noi lo speriamo di gran cuore, che la medesima sia stata minore di quelle avvenute nel 1893, e ciò in seguito alla considerazione che questa volta la scossa non ebbe neppure la ripercussione sulla costa orientale della Sicilia. E se i giornali politici hanno accennato anche a disastri verificatisi nella Tessaglia, deve certamente trattarsi di altre scosse affatto indipendenti da quella che colpì Zante nel pomeriggio del 24 gennaio (1).

***

Passo ora a far conoscere qualche dato fornito dagli strumenti del R. Osservatorio geodinamico di Rocca di Papa, da me diretto, e dal sismografo che funziona in Roma, sotto la mia sorveglianza, nell'atrio del R. Ufficio Centr. di Meteorologia e Geodinamica al Collegio Romano.

A Rocca di Papa s'ebbero più o meno vistosi sismogrammi da quasi tutti gli apparati registratori e specialmente dai due microsismometrografi, i quali concordemente diedero $17^h\ 24^m\ 58^s$ (tempo medio dell'E. C.) per l'inizio dei primi tremiti preliminari. Funzionarono anche numerosi e sva-

(1) Non è improbabile che la scossa in Tessaglia sia in relazione con le importanti registrazioni sismiche avutesi negli Osservatorî italiani ed in altri d'Europa la sera del giorno successivo, cioè del 25 gennaio.

riati sismoscopi, dei quali i più sensibili scattarono pochi secondi dopo, facendo entrare immediatamente in azione i registratori a grande velocità, e dando il segnale d'allarme. L'inizio della registrazione avvenne nel sismografo di Roma a $17^h\ 25^m\ 5^s$; ma, a causa d'una sensibile agitazione microsismica in cui si trovava in quel giorno lo strumento, e specialmente a causa della minor potenza del medesimo, non è da escludere che i primissimi ed ancor più deboli tremiti siano stati mascherati per qualche secondo. Il sismogramma ha durato circa una mezz'ora e le penne scriventi hanno raggiunto in una componente un'elongazione massima di ben 4^{cm}, sebbene l'ingrandimento delle leve amplificatrici sia appena di 30 : 1 (1).

Fino ad oggi scarsi sono ancora i dati orari definitivi pervenuti da altri Osservatorî italiani all'Ufficio Centr. di Met. e Geod. e che sono stati posti gentilmente a mia disposizione dal chiarissimo prof. Palazzo; si tratta dell'Osservatorio di *Mileto* presso Monteleone in Calabria e di *Mineo* in provincia di Catania. In quanto all'estero, conosco finora le ore di due soli Osservatorî e cioè di *Agram* o Zagabria in Ungheria e di *Jugenheim* presso Darmstadt in Germania.

Ordinando queste località, insieme a Roma e Rocca di Papa, secondo la loro distanza da Zante, abbiamo la seguente tabella:

Località		Distanza da Zante	Inizio della registrazione
Mileto	Km.	430 circa	$17^h\ 24^m\ 16^s$
Mineo	»	550 c.	17 20 48
Rocca di Papa	»	830 c.	17 24 58
Roma	»	850 c.	17 25 5
Agram	»	960 c.	17 25 18
Jugenheim	»	1660 c.	17 26 40

Sebbene i dati siano assai scarsi, pur tuttavia essi permettono di formarsi subito un'idea abbastanza precisa sulla velocità superficiale, o apparente, delle onde sismiche. Naturalmente, non potendosi conoscere l'ora esatta di Zante o per lo meno di qualche altra località prossima all'epicentro, e neppure quella di Atene, siamo costretti nei nostri calcoli a combinare due a due, tra di loro, i dati posseduti, non volendo adoperare il metodo de' *minimi quadrati*, sia per amor di brevità nel calcolo, sia perchè si tratta di pochissimi dati, sia infine per giudicare a colpo d'occhio dell'entità delle discordanze nei singoli risultati. Tengo a dichiarare che l'ora di Mileto può ispirare fiducia, anzitutto perchè in detta località il tempo è determinato

(1) Due altri sismografi, consimili a questo di Roma, installati l'uno alla Badia di *Montecassino* e l'altro all'Osservatorio « Moris » in *Massa Marittima*, hanno pure dato sismogrammi vistosi; ed è probabile che altrettanto sia stato di due altri sismografi consimili che funzionano negli Osservatorî di *Benevento* e *Chiavari*.

da uno *strumento de' passaggi* e poi per la bontà degli strumenti posseduti, affidati all'abilità di uno zelantissimo direttore. Disgraziatamente non può dirsi questa volta altrettanto dell'ora di Mineo, la quale è senza dubbio manchevole per qualche equivoco o nella correzione dell'orologio o nel rilevamento dell'ora sullo stesso sismogramma; ed è per questo che noi dobbiamo metterla in disparte al pari di quella di Roma, la quale, per le ragioni sopra esposte, non può aspirare alla precisione di quella ottenuta nella vicinissima Rocca di Papa. Ecco le velocità che si ottengono col combinare, due a due, le restanti 4 località:

Jugenheim Mileto, $\frac{\text{Km. } 1660\text{-}430}{144^s} = \frac{\text{Km. } 1230}{144^s} = \text{Km. } 8{,}54 \text{ c. al secondo}$

Agram-Mileto, $\frac{\text{Km. } 960\text{-}430}{62^s} = \frac{\text{Km. } 530}{62^s} = \text{»} \ 8{,}55 \text{ c.} \ \text{»}$

Rocca di P.-Mileto, $\frac{\text{Km. } 830\text{-}430}{42^s} = \frac{\text{Km. } 400}{42^s} = \text{»} \ 9{,}52 \text{ c.} \ \text{»}$

Jugenheim-Rocca di P., $\frac{\text{Km. } 1660\text{-}830}{102^s} = \frac{\text{Km. } 830}{102^s} = \text{»} \ 8{,}13 \text{ c.} \ \text{»}$

Agram-Rocca di P., $\frac{\text{Km. } 960\text{-}830}{20^s} = \frac{\text{Km. } 130}{20^s} = \text{»} \ 6{,}50 \text{ c.} \ \text{»}$

Jugenheim-Agram, $\frac{\text{Km. } 1660\text{-}960}{82^s} = \frac{\text{Km. } 700}{82^s} = \text{»} \ 8{,}54 \text{ c.} \ \text{»}$

Questi valori, la cui media aritmetica è di c. Km. 8,3, sono abbastanza concordanti tra loro e indicano chiaramente che la velocità superficiale di propagazione, a partire almeno da una distanza di Km. 430 dall'epicentro, si è mantenuta costante o quasi, se si pensi all'inevitabile incertezza di qualche secondo in taluni Osservatorî (1). E poichè ogni singolo valore, da noi trovato nelle combinazioni eseguite, ispira tanta maggiore fiducia quanto più notevole è la differenza delle distanze delle località accoppiate dall'epicentro, così potremo avere un risultato assai vicino al vero, attribuendo ai singoli valori trovati per la velocità un peso proporzionale alle dette differenze. Si avrà quindi:

$$\frac{8{,}54^{\text{Km}} \times 123 + 8{,}13^{\text{Km}} \times 83 + 8{,}54^{\text{Km}} \times 70 + 8{,}55^{\text{Km}} \times 53 + 9{,}52^{\text{Km}} \times 40 + 6{,}50^{\text{Km}} \times 13}{123 + 83 + 70 + 53 + 40 + 13} =$$

$$= \frac{3241{,}46}{382} = \text{Km. } 8{,}49 \text{ c.}$$

(1) Riportando sopra una carta millimetrata i dati orarî di tutte e sei le località, da noi prese in considerazione, si trova infatti che i punti corrispondenti relativi a Mileto, Rocca di Papa, Agram e Jugenheim, sono quasi in linea retta, dalla quale si discosta pochissimo quello di Roma ed enormemente quello di Mineo.

Questo valore è pochissimo diverso dalla media aritmetica ($8^{Km},3$ c.) sopra trovata. Possiamo dunque concludere che, in base ai dati finora posseduti, la propagazione superficiale delle onde più veloci, costituenti l'inizio dei varî sismogrammi, s'è fatta con la velocità di quasi $8^{Km}\ \frac{1}{2}$ al secondo.

***

Richiamo ora l'attenzione sul fatto notevole che questa cifra è quasi tripla di quella (Km. $3\ ^1/_3$) che venne fuori dai miei calcoli sulla velocità delle più ragguardevoli scosse del periodo sismico del 1893 (1). Quale la ragione di questo enorme disaccordo? La risposta è molto semplice, se si pensi alla sensibilità che, un ventennio indietro, avevano i migliori strumenti dei pochi Osservatorî sismici europei, e quella degli attuali sismografi.

Nel 1893 la più parte degli Osservatorî italiani possedevano soli sismoscopî e generalmente di limitata sensibilità; e quand'anche i medesimi fossero stati assai delicati, è pur dubbio che il loro funzionamento potesse corrispondere al passaggio delle prime debolissime, ma velocissime, onde sismiche. Negli Osservatorî geodinamici poi di primo ordine, quali Rocca di Papa, Ischia e Catania, erano istallati, è vero, dei sismometrografi « Brassart »; ma la loro potenza era limitatissima, tenuto conto della loro modesta massa (Kg. 10), tanto che nelle prime due località non diedero alcuna indicazione, e nell'ultima lasciarono soltanto lievi tracce sotto forma di deviazioni, ciò che attestava un grande attrito di registrazione. Diede certamente migliori risultati il mio sismometrografo che funzionava allora sotto la mia sorveglianza in Roma sulla torretta del Collegio Romano; ma si trattava di un pendolo verticale di soli 6 metri di lunghezza, gravato di un peso d'appena 75 Kg. il quale non permetteva che un assai modesto ingrandimento. All'estero poi non funzionava allora che qualche pendolo orizzontale « Rebeur-Paschwitz » a registrazione fotografica la cui sensibilità anche per lievissime e lente inclinazioni del suolo era veramente straordinaria, ma ancora troppo limitata per vibrazioni piuttosto rapide del medesimo, quali si hanno nella fase preliminare dei sismogrammi.

È dunque evidente che i dati orarî utilizzati nel 1893 non potevano riferirsi al passaggio delle prime onde velocissime e forse neppure delle successive che oggi diciamo costituire la 2ª fase preliminare. Probabilmente avranno coinciso coll'iniziarsi della fase cosidetta principale e cioè ad una distanza più o meno notevole dal massimo. A tal proposito mi piace di ricordare che già nella prima delle mie due Note, testè citate, io aveva preveduto che la velocità calcolata sarebbe risultata ancora più grande man

(1) G. Agamennone, *Velocità di propagazione delle principali scosse di terremoto di Zante nel recente periodo sismico del 1893* (Rend. della R. Acc. dei Lincei, seduta del 17 dicembre 1893). — *Alcune considerazioni sulla velocità di propagazione delle principali scosse di terremoto di Zante nel 1893* (Ivi, seduta del 15 aprile 1894).

mano che la potenza degli strumenti si sarebbe accresciuta. E su questo punto tornavo con maggiore insistenza nel 1897 in altra mia pubblicazione (1), il cui scopo precipuo era di confutare il risultato a cui era pervenuto il compianto dott. Rebeur-Paschwitz anche per le scosse di Zante del 1893, e cioè che la velocità superficiale dovesse andare considerevolmente aumentando colla distanza dall'epicentro.

La notevolissima discordanza tra il valore della velocità dedotta per le scosse del 1893 e quello che vien fuori per la scossa avvenuta da pochi giorni nell'isola di Zante, viene ancora a confermare la giustezza del mio modo di vedere espresso fin dal 1897 contro l'altra opinione del Rebeur-Paschwitz, che cioè in occasione delle scosse di Zante del 1893 le ore del principio delle perturbazioni determinate nel suo pendolo orizzontale, istallato a Strasburgo, rappresentassero verosimilmente il passaggio delle primissime onde sismiche, e che anche con istrumenti, dotati d'una sensibilità grande quanto si voglia, si sarebbero ottenuti gli stessi risultati.

Chimica agraria. — *Sulla composizione chimica dell'embrione del riso* (2). Nota di Luigi Bernardini, presentata dal Socio E. Paternò.

Un contributo importante allo sviluppo della Chimica agraria e della Biochimica vegetale in particolar modo, è stato portato dalle numerose ricerche eseguite sulla composizione chimica delle diverse parti della pianta. Fra i diversi organi della pianta il seme è stato quello più studiato: e ciò è naturale, se si considera l'importante significato fisiologico ed agrario che ha quest'organo; ma, se la composizione chimica dei semi della massima parte delle piante verdi può dirsi ormai conosciuta, attualmente mancano ricerche sulla composizione chimica dell'embrione, sebbene la conoscenza della composizione chimica di quest'organo, in cui è il germe della pianta futura, abbia un'importanza, per la biologia del vegetale, maggiore di quella del seme.

La mancanza di ricerche sulla composizione chimica dell'embrione deve essere ricercata esclusivamente nella difficoltà di poter separare intatto questo organo dal seme in quantità sufficiente per l'indagine chimica. Ora, poichè dai prodotti della lavorazione del riso l'embrione del seme può essere otte-

(1) G. Agamennone, *Influenza della diversa qualità e sensibilità degli strumenti sulla misura della velocità delle onde sismiche* (Boll. della Soc. Sism. Ital., vol. II, anno 1896, pag. 203).

(2) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica agraria della R. Scuola Superiore di agricoltura, in Portici.

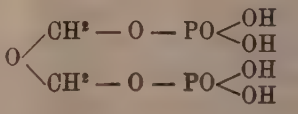
nuto in quantità notevoli, ho eseguito alcune ricerche sulla composizione chimica dell'embrione del riso.

Il riso, per giungere a quel grado di lavorazione che le esigenze commerciali richiedono, ha bisogno di una serie successiva di operazioni che hanno per scopo di liberare dei suoi rivestimenti il seme del cereale. Durante queste operazioni l'embrione è distaccato dal seme, e insieme ai detriti del rivestimento va a costituire quel sottoprodotto, che, dopo macinazione, è posto sul mercato col nome di *pula di riso*. Dal miscuglio di embrioni e detriti del rivestimento del seme, l'embrione può essere separato intatto con una semplice crivellazione e ventilazione sotto forma di piccole sfere leggermente appiattite e piriformi, del diametro di circa un millimetro.

In queste ricerche, essendosi riscontrato nell'analisi chimico-sommaria dell'embrione una straordinaria ricchezza in fosforo e in ceneri, ho dedicato la mia attenzione alla determinazione del fosforo nelle sue diverse combinazioni organiche e inorganiche e alla determinazione degli elementi costituenti le ceneri.

Nell'embrione ridotto in farina si è quindi proceduto sistematicamente all'estrazione e alla determinazione del fosforo di quelle combinazioni fosforate che normalmente sono contenute in un organo vegetale, e cioè del fosforo fosfatidico, di quello della fitina, di quello nucleinico e di quello dei fosfati minerali. Lo stesso si è fatto per il seme di riso completo, seme con perisperma ed embrione, liberato cioè semplicemente dalle glume e glumelle.

Come è ben noto, da Schulze e Winterstein [1] vengono oggi designati col nome di « fosfatidi » quelle sostanze organiche fosforate e azotate che per proprietà fisiche e di solubilità rassomigliano alle sostanze grasse: sotto questo nome vengono perciò comprese le lecitine e quelle sostanze di natura non ancora definita, che, ritenute combinazioni di lecitina con altre sostanze, vennero dette « lecitani » o « lecitidi ». La « fitina » è una sostanza organica fosforata non azotata, insolubile in etere, alcool ed acqua, ma solubile in acido cloridrico molto diluito: questa sostanza, intravista da Pfeffer nei globoidi dei granuli di aleurone, studiata più tardi da numerosi ricercatori, sarebbe, secondo Posternak [2], il sale calcico-magnesiaco di un acido anidro-ossi-dimetilen-difosforico

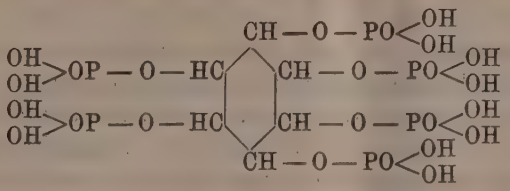


secondo invece Winterstein, Neuberg, Susuki, Yoshimura e Takaishi, Contardi

[1] Vedi: *Phosfatide di Schulze e Winterstein*, in Handbuch der Biochemichen Arbeitsmetoden, di E. Abderhalden (1909).

[2] Posternak, Compt. rend., I, 137 (1903).

ed altri (1) sarebbe invece il sale calcico-magnesiaco di un etere esafosforico dell'inosite



Riferendomi a quanto ebbi già a comunicare in una Nota precedente (2) per comodità di linguaggio e di esposizione, chiamerò fosforo lecitinico quello estratto dall'etere e fosforo lecitidico quello successivamente estratto dall'alcool assoluto e bollente. Per la determinazione del fosforo lecitinico e lecitidico ho seguìto il metodo da me consigliato nella Nota citata; per quello fitinico il metodo Posternak all'acetato di rame (loc. cit.); per quello inorganico il metodo usato da Schulze e Castero (precipitazione con liquore magnesiaco in presenza di citrato d'ammonio). Il fosforo nucleinico è stato dedotto per differenza.

Nella tabella seguente è riportata la ripartizione del P^2O^5 nell'embrione e nel seme completo del riso, riferita a 100 parti di sostanza secca.

Tabella I.

P^2O^5	Embrione		Seme	
	% nella sostanza secca	In 100 parti di P^2O^5	% nella sostanza secca	In 100 parti di P^2O^5
Lecitinica . . .	0,04	0,64	0,003	0,35
Lecitidica . . .	0,22	3,54	0,018	1,86
Fitinica . . .	5,14	82,90	0,436	45,68
Minerale . . .	0,04	0,64	tracce	—
Nucleinica . . .	0,76	12,28	0,502	52,61
Totale . . .	6,20	100,00	0,950	100,00

Esaminando le cifra riportate, risulta:

1° L'embrione del riso è un materiale straordinariamente ricco in fosforo;

2° Nell'embrione del riso il fosforo trovasi per la massima parte sotto forma di fosforo fitinico;

(1) Winterstein, Zeit. f. phisiol. chem., Bd. 58 (1908). Neuberg, Biochem. Zeit., Bd. 9 (1908). Susuki, Yoshimura e Takaishi, Bull. of the Coll. Agric. Tokio, vol. 7 (1907) Contardi, Atti R. Accad. Lincei, vol. XVIII (1909), vol. XIX (1910).

(2) L. Bernardini e G. Chiarulli, Staz. Agr. Sper. Ital., vol. XLII (1909).

3° Nel seme del riso il fosforo trovasi concentrato nell'embrione, e la forma in cui il fosforo trovasi concentrato nell'embrione è la combinazione fitinica.

Questa circostanza che io ho messo in evidenza per l'embrione del riso, fu già osservata dal Posternak (1) nei granuli di aleurone separati da questo autore da semi di piante diverse: egli trova infatti che i granuli di aleurone sono ricchissimi di fosforo e che il fosforo fitinico rappresenta dal 70 al 90 % il fosforo totale. Esiste perciò una grande rassomiglianza, in riguardo al contenuto in fitina e in fosforo, fra granuli di aleurone ed embrione, quello del riso almeno. Vedremo in seguito che altre caratteristiche sono comuni ai granuli di aleurone e all'embrione del riso.

Costituenti le ceneri dell'embrione del riso. — Per la determinazione degli elementi costituenti le ceneri dell'embrione di riso si è proceduto alla analisi della cenere ottenuta incenerendo cautamente e completamente gli embrioni ridotti in farina in capsula di platino. Il risultato è stato il seguente, riferito a cento parti di farina di embrioni allo stato secco:

SiO^2 = 0,250 % — Fe^2O^3 = 0,060 % —MnO = tracce — CaO = = 0,279 % — MgO = 1,389 % K^2O = 1,691 % — Na^2O = tracce

Dalle cifre riportate si nota subito che nelle ceneri dell'embrione di riso mancano quegli elementi che sono ritenuti come non necessarî alla nutrizione vegetale, mentre tutti quelli che sono necessari, come ad esempio il potassio, il calcio e il magnesio, vi sono rappresentati in quantità notevoli.

Posternak (loc. cit.), analizzando le ceneri dei granuli di aleurone, aveva trovato lo stesso fatto: infatti esaminiamo la tabella seguente, dove, accanto alle cifre da me ottenute per l'embrione del riso, sono segnate quelle trovate da Posternak per i granuli di aleurone. Le cifre relative agli embrioni sono riferite al materiale esaurito con etere (essendo l'estratto etereo del 27,30 %), e ciò per rendere più vicino il confronto, poichè Posternak separa i granuli di aleurone dal seme sgrassato con etere; perchè poi il confronto sia completo, riporto le cifre relative al fosforo e all'azoto determinato nell'embrione sgrassato con etere.

Tabella II.

% di	Embrione (sgrassato)	% di	Granuli di aleurone di		
			Abete rosso	Girasole	Canapa
Azoto	7,32	Azoto	12,97	10,22	12,88
Fosforo	3,65	Fosforo	2,67	2,78	3,83
SiO^2	0,32	Silice	0 35	0,24	0,36
Fe^2O^3	0,08	Ferro	0,09	0,05	0,02
MnO	tracce	Manganese	0,25	tracce	tracce
CaO	0,37	Calcio	0,37	0,32	0,27
MgO	1,90	Magnesio	1,25	1,46	1,67
K^2O	2,30	Potassio	2,50	2,29	2,71

(1) Posternak, C. R. (1906).

Esaminando le tabelle I e II, colpisce subito la grande rassomiglianza che passa fra la composizione chimica dei granuli di aleurone di semi di piante diverse e quella dell'embrione del riso: difatti questi materiali sono molto ricchi di azoto e di fosforo, contengono la massima parte del fosforo sotto forma di fitina, e contengono gli elementi minerali delle loro ceneri, considerati dal punto di vista della loro importanza per i bisogni della pianta, in un medesimo rapporto.

Ma un altro fatto risulta dall'esame dei numeri riportati: la presenza di silice in quantità relativamente abbondanti, quasi quanto quelle della calce, sia nell'embrione del riso sia nei granuli di aleurone, e inoltre la grande ricchezza di questi due materiali in magnesio: quest'elemento, per quantità, vien subito dopo il potassio.

Concludendo, risulta dalle ricerche riportate:

1° Nel seme del riso il fosforo trovasi concentrato nell'embrione: in quest'ultimo organo il fosforo è rappresentato per la massima parte, l'82,90 %, sotto forma di fosforo fitinico;

2° Le ceneri dell'embrione del riso contengono in proporzioni notevoli solamente quegli elementi minerali che sono ritenuti indispensabili alla nutrizione del vegetale, eccezion fatta per la silice;

3° Nelle ceneri dell'embrione di riso si riscontrano quantità notevoli di silice;

4° Gli elementi minerali contenuti nell'embrione di riso nelle proporzioni più notevoli, sono il potassio e il magnesio;

5° Esiste per l'alto contenuto in azoto, in fosforo e in fitina, sia per la qualità, sia per la quantità in cui si riscontrano gli elementi minerali, una grande rassomiglianza fra la composizione chimica dell'embrione del riso e quella dei granuli di aleurone di diversi altri semi.

Se si considera che i granuli di aleurone sono ritenuti come il materiale che deve servire al primo nutrimento del germoglio, e se si considera inoltre che l'embrione del seme deve contenere quei materiali che sono indispensabili alla sua prima alimentazione (l'embrione infatti può germinare anche se distaccato dal seme), apparirà come non sieno prive di qualche importanza le conseguenze che derivano dalle ricerche riportate.

Già il Posternak nella sua Nota « Intorno alla costituzione chimica e al significato dei granuli di aleurone » aveva richiamato l'attenzione sulla costante presenza di silice nelle ceneri di questi granuli: la dimostrazione da me data, che la silice è contenuta in proporzioni notevoli anche nell'embrione del riso, conduce ad assegnare al silicio nell'economia vegetale un ufficio più importante di quello che non gli sia stato fin'ora attribuito.

Il silicio è ritenuto attualmente, specialmente dopochè Jodin ha potuto coltivare del mais per due generazioni in soluzione nutritiva (l'esperienza fu

condotta però in vasi di vetro), esente di silice, come un elemento non necessario, senza di cui, cioè, la pianta può prosperare: in seguito a quanto ho esposto, risulterebbe invece che questo elemento, al pari di altri, — come il potassio, il magnesio, il calcio, il ferro ad esempio, — debba essere considerato come un elemento necessario alla nutrizione vegetale. A sostegno di questa ipotesi gioverà ricordare che Drechel [1] ha dimostrato la presenza di un composto silico-organico (un etere della colesterina con la silice) solubile in un miscuglio etereo alcoolico, in alcuni materiali animali: le penne; e che Takenki [2] ha potuto estrarre con alcool dalle foglie di graminacee lo 0,065 % di SiO^2.

Per quanto si riferisce al magnesio, le mie ricerche, oltre che portare un nuovo contributo alla conoscenza dell'ufficio fisiologico di questo elemento nell'economia vegetale e la cui importanza si può dire essere stata riconosciuta solamente in questi ultimi anni per i lavori cui ha dato luogo l'ipotesi del Loew sulle relazioni che corrono fra calce e magnesia (kalkfactor) nell'economia vegetale e per i ben noti studi del Willstätter sulla costituzione chimica della clorofilla, credo possano avere anche un'importanza per l'agricoltura.

Nel 1907, nello stesso anno in cui Willstätter emetteva la sua ipotesi sulla funzione del magnesio nella sintesi clorofilliana [3], richiamai l'attenzione degli studiosi sull'importanza che ha la conoscenza del contenuto del terreno agrario in magnesio [4]; e un anno dopo [5] dimostravo che l'assimilazione dell'acido fosforico per parte della pianta verde dipende dal rapporto in cui calce e magnesia sono assorbite. Le presenti ricerche confermano quest'affermazione: esse infatti, mentre fanno notare, cosa sfuggita al Posternak, che i granuli di aleurone contengono, di fronte ad un'alta percentuale di fosforo, una forte eccedenza di magnesio sul calcio, dimostrano che anche nell'embrione, altro materiale che per la pianta futura ha un significato biologico ancor più importante del granulo di aleurone, accanto ad una grande ricchezza di fosforo sta una grande eccedenza di magnesio sul calcio. Tutto ciò porta alla conseguenza che da ora in avanti, nella pratica culturale è necessario conoscere se il terreno agrario sia ben fornito di magnesio assimilabile: è necessario cioè che l'agricoltore, il quale fin'ora si è interessato di ben conoscere se il terreno sia provvisto di azoto, di acido fosforico e potassio, s'interessi anche se sia provvisto di magnesio.

Altra conseguenza, che ancor più viene a porre in rilievo l'importanza del magnesio nell'economia vegetale, deriva dalle mie ricerche.

(1) Drechel, Centralbl. f. Physiol., *11*, pag. 361.
(2) Takenki, Bull. of the Coll. Agric. Tokio, vol. VII, pag. 429.
(3) Willstätter, Chem. Zeit., 78 (1906).
(4) L. Bernardini e G. Corso, Staz. Agr. Sperim. Ital., vol. XLI (1908).
(5) L. Bernardini e A. Siniscalchi, Staz. Agr. Sper. Ital., vol. XLII (1909).

Tutti coloro che si sono occupati dello studio della « fitina » ritengono questa sostanza come il sale calcico-magnesiaco, secondo Posternak dell'acido anidro ossi-dimetilen-difosforico, secondo altri dell'etere esafosforico dell'inosite; dalle mie ricerche risulterebbe che la « fitina » è, molto verosimilmente, un sale magnesiaco di quest'acido fosfo-organico, poichè nell'embrione del riso, mentre il magnesio è contenuto in quantità notevoli, il calcio è rappresentato in quantità minime; 100 gr. di embrioni contengono gr. 5,14 di P^2O^5 fitinica, gr. 1,389 di MgO e gr. 0,279 di CaO: mentre per salificare a sale doppio di calcio e di magnesio l'acido fitinico presente, occorrerebbero gr. 2,026 di CaO.

Si può dunque supporre con buon fondamento che la « fitina » sia contenuta nell'embrione del riso sotto forma di sale magnesiaco; e ciò sembrami avere una certa importanza per le nostre conoscenze sull'ufficio fisiologico del magnesio nell'economia della pianta verde, inquantochè questo fatto viene a fornire la prima prova sperimentale, sia pure indiretta, all'ipotesi che il magnesio serva al trasporto dell'acido fosforico. Infatti l'accumularsi del magnesio nel seme, e specialmente nell'embrione insieme con l'acido fosforico sotto una combinazione fosfo-organica scindibile per azione enzimatica [1], credo sia sufficiente a dimostrare che a questo metallo alcalino-terroso, fra gli altri ufficî, debba spettare il còmpito di mobilizzare l'acido fosforico.

Inoltre la presenza di quantità relativamente grandi di magnesio nell'embrione viene in certo qual modo a corredare di un nuovo dato i geniali lavori del Willstätter [2] sulla clorofilla, inquantochè mostra che appunto nel periodo in cui la pianta, che si sviluppa dall'embrione, inizia e intensifica il lavoro clorofillico, ha bisogno di trovare subito a sua disposizione il metallo necessario alla costruzione della molecola della clorofilla.

[1] Susuki, Yoshimura e Takaishi, loc. cit.

[2] I lavori del Willstätter sulla clorofilla sono portati in estenso negli Annalen dal 1906 in poi.

Chimica. — *Sulla esistenza di complessi tra sostanze puriniche e il salicilato sodico* [1]. Nota di G. Pellini e M. Amadori, presentata dal Socio G. Ciamician.

In continuazione alle ricerche eseguite sul comportamento di talune ureidi e sostanze puriniche rispetto a soluzioni di benzoato sodico [2], noi riferiamo in questa Nota i risultati ottenuti nello studio della costituzione di due altri preparati usati in farmacia: « Salicilato di sodio e caffeina » e « salicilato di sodio e teobromina ».

Era da aspettarsi che il comportamento di tali preparati, in soluzione e allo stato solido, dovesse essere analogo a quello delle stesse sostanze puriniche unite al benzoato sodico.

L'andamento generale dei fenomeni osservati è infatti analogo: esistono tuttavia certe differenze la cui conoscenza non è priva di un certo interesse.

Dapprima si è verificato, mediante determinazioni crioscopiche, quale fosse la tendenza alla formazione di complessi in soluzione. Le esperienze vennero eseguite determinando l'abbassamento termometrico del punto di congelamento dell'acqua per aggiunta di salicilato sodico a diverse concentrazioni: poi a queste soluzioni vennero aggiunte quantità crescenti di caffeina fino a saturazione, osservando per ciascuna aggiunta le variazioni del punto di congelamento.

Salicilato sodico in acqua ($C_7H_5O_3Na = 160$)

Concentrazione	Abbassamento termometrico	Peso molecolare (K. = 18.5)
0.475	0°.11	79.8
0.919	0.21	80.9
1.863	0.42	82.0
3.164	0.70	83.6
3.858	0.84	84.4

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova.

[2] G. Pellini, *Sulla natura dei cosidetti sali doppî fra caffeina e sali alcalini*, Rend. Acc. Lincei, vol. XIX, ser. 5ª, 1° sem, pag. 329 (1910); G. Pellini e M. Amadori, *Sulla esistenza di complessi fra caffeina e benzoato sodico in soluzione*, Rend. Accad. Lincei, vol. XIX, ser. 5ª, 1° sem., pag. 333 (1910); G. Pellini e M. Amadori, *Sul comportamento di talune ureidi e sostanze puriniche rispetto a soluzioni di benzoato sodico*, Rend. Acc. Lincei, vol. XIX, ser. 5ª, 1° sem., pag. 480 (1910).

Caffeina in soluzione acquosa di salicilato sodico.

1. Concentrazione del salicilato in acqua = 0.475. Abbass. term. 0°.11

Concentrazione della caffeina in 100 gr. di acqua	Concentrazione gr. molec. della caffeina per 1 gr. mol. di salicilato	Abbassamento termometrico	Abbassamento termometrico calcolato per m = 194
C	Cm	Δ	Δ'
0.348	0.605	0°.010	0°.035
0.726	1.262	0.015	0.070
1.178	2.049	0.025	0.110
1.802	3.134	0.050	0.170
2.242 la caffeina non è sciolta	3.900	0.050	—

2. Concentrazione del salicilato in acqua = 0.919. Abbass. term. 0°.21

C	Cm	Δ	Δ'
0.605	0.543	0°.000	0°.060
1.093	0.982	0.000	0.105
1.628	1.464	0.010	0.155
2.159	1.940	0.015	0.205
2.783	3.502	0.025	2.265
3.874 la caffeina non è sciolta	3.483	0.025	—

3. Concentrazione del salicilato in acqua = 1.863. Abbass. term. 0°.42

C	Cm	Δ	Δ'
0.991	0.438	— 0°.035	0°.095
3.316	1.026	— 0.035	0.220
3.125	1.386	— 0.030	0.300
4.113	1.824	— 0.030	0.390
5.340 la caffeina non è sciolta	2.368	— 0.030	—

4. Concentrazione del salicilato in acqua = 3.164. Abbass. term. 0°.70

C	Cm	Δ	Δ'
1.558	0.406	— 0°.065	0°.150
3.108	0.811	— 0.100	0.295
3.834	1.001	— 0.100	0.360
5.530	1.443	— 0.095	0.525
6.708	1.752	— 0.090	0.640
7.708 la caffeina non è sciolta	2.013	— 0.090	—

5. Concentrazione del salicilato in acqua = 3.858. Abbass. term. 0°.84

C	Cm	Δ	Δ'
1.821	0.390	— 0°.075	0°.175
4.666	0.999	— 0. 120	0. 445
6.339	1.357	— 0. 120	0. 605
7.270	1.557	— 0. 110	0. 695
8.000	1.713	— 0. 105	0. 760
8.800 la caffeina non è sciolta	1.884	— 0. 105	—

Teobromina in soluzione acquosa di salicilato sodico.

1. Concentrazione del salicilato in acqua = 3.569

Concentrazione della teobromina in 100 gr. di acqua	Abbassamento termometrico	Abbassamento termometrico per m = 194
C	Δ	Δ'
0.299	0°.00	0°.03
0.402 la teobromina non è sciolta	— 0. 01	—

2. Concentrazione del salicilato in acqua = 5.180

C	Δ	Δ'
0.319	— 0°.01	0°.035
0.649 la teobromina non è sciolta	— 0.025	—

3. Concentrazione del salicilato in acqua = 6.602

C	Δ	Δ'
0.245	— 0°.02	0°.025
0.524	— 0. 04	0. 055
0.738 la teobromina non è sciolta	— 0. 05	—

4. Concentrazione del salicilato in acqua = 8.834

C	Δ	Δ'
0.331	— 0°.015	0°.035
0.650	— 0. 050	0. 065
0.942 la teobromina non è sciolta	— 0. 060	—

Come si rileva dalle tabelle, la esistenza di complessi in soluzione tanto tra la caffeina ed il salicilato, quanto tra la teobromina ed il salicilato, è evidente, perchè la differenza tra gli abbassamenti termometrici calcolati e trovati è forte, specie per la caffeina.

Per questa sostanza, anche a concentrazioni di salicilato assai piccole, gli abbassamenti prodotti dall'aggiunta di caffeina sono molto inferiori a quelli calcolati in base alla legge della somma. Per concentrazioni di salicilato più forti si hanno addirittura degli innalzamenti. La differenza tra i valori calcolati e trovati, nel caso delle esperienze al num. 5, è rilevantissima: 0°,86.

La teobromina è così poco solubile in acqua (1 p. in 1600 di H_2O a 17°) che non può eseguirsi la determinazione del peso molecolare. In soluzioni di salicitato inferiori a 3,5 % la quantità di teobromina che passa in soluzione non è tale da prestarsi a determinazioni crioscopiche: quando queste sono possibili (sopra 3,5 % di salicitato) non si hanno già più abbassamenti termometrici inferiori al calcolato, ma addirittura degli innalzamenti abbastanza evidenti.

La caffeina ha maggiore tendenza alla formazione di complessi che non la teobromina.

Venendo ora a confrontare le soluzioni della caffeina in benzoato e salicilato, si osserva che l'andamento generale è lo stesso. Nel caso della caffeina e benzoato si nota che, raggiunto un massimo negli innalzamenti termometrici, la temperatura rimane costante anche per ulteriore aggiunta di caffeina: questo si verifica pure per il salicilato.

Risulta però evidente che col salicilato la formazione del complesso è più marcata tanto per la caffeina quanto per la teobromina.

Per la caffeina si ha nessun abbassamento termometrico ad una concentrazione di 1 % di salicilato sodico, mentre che per arrivare allo stesso risultato col benzoato sodico bisogna impiegare una concentrazione di circa 3 % di questo sale.

Per la teobromina abbiamo un comportamento analogo. La solubilità di questa sostanza aumenta sensibilmente per aggiunta di salicilato sodico e la formazione del complesso risulta dalle determinazioni crioscopiche evidente: in soluzioni di benzoato sodico la solubilità aumenta solo leggermente per modo che non fu possibile concludere con ricerche crioscopiche sulla reale esistenza del complesso (1).

Per il preparato « salicilato di sodio e caffeina » vennero anche determinate le curve di solubilità a 25° e 40°, e ciò allo scopo di vedere se evaporando la soluzione si deposita allo stato solido un semplice miscuglio delle due sostanze, oppure un composto complesso.

Riportiamo nelle due tabelle i dati analitici.

(1) Rend. Acc. Lincei, vol. XIX, serie 5ª, 1° sem., pag. 480 (1910).

$t = 25°$

Numero delle esperienze	100 gr. d'acqua sciolgono		100 gr. d'acqua sciolgono		Natura dei cristalli
	Caffeina grammi	Salicilato sodico grammi	Caffeina grammimolecole	Salicilato sodico grammimolecole	
1	2.132	—	0.0109	—	Caffeina
2	38.363	30.764	0.197	0.192	»
3	55.228	47.314	0.284	0.295	»
4	74.324	68.810	0.383	0.430	»
5	16.780	124.961	0.086	0.781	Salicilato sodico
6	13.221	121.270	0.068	0.757	»
7	9.034	120.542	0.046	0.753	»
8	—	115.427	—	0.721	»

$t = 40°$

1	4.642	—	0.0239	—	Caffeina
2	59.492	37.466	0.306	0.234	»
3	86.492	62.471	0.445	0.390	»
4	95.941	69.151	0.494	0.432	»
5	26.931	131.520	0.138	0.822	Salicilato sodico
6	10.751	124.354	0.055	0.778	»
7	—	119.655	—	0.747	»

La solubilità tanto della caffeina quanto del salicilato aumenta, quella della caffeina in modo considerevole: molto di più che nel caso del benzoato così a 25° come a 40°. Questo comportamento è indizio sicuro della formazione di un complesso in soluzione. Alle temperature esperimentate non è possibile determinare le curve complete, perchè quando le soluzioni sono molto concentrate per entrambi i componenti, esse si rapprendono in una massa trasparente con l'aspetto simile a quello della gelatina. Per i rami di curva possibili, noi verifichiamo lo stesso comportamento del prodotto « benzoato di sodio e caffeina ». Cioè lungo un ramo di curva si deposita allo stato solido la caffeina, lungo l'altro ramo si deposita il salicilato.

Ma mentre nel caso del benzoato i due rami si incontrano tanto a 25° e 40° in un punto multiplo e si può perciò concludere che, allo stato solido, il prodotto farmaceutico è un miscuglio, nel caso del salicilato questa conclusione non è possibile; anche a 40° i rami di curva possibili rimangono ancora assai discosti.

Potrebbe darsi che questo avvenga a temperatura più elevata, e allora si tratterebbe di un miscuglio, perchè in farmacia il prodotto viene preparato evaporando la soluzione a bagno maria, ma potrebbe anche darsi che allo stato solido fosse possibile l'esistenza di un complesso.

Le esperienze verranno continuate per risolvere questa questione, ed estese poi ad altri preparati, anche più complessi, come per esempio la diuretina.

Botanica. — *Ricerche anatomo-fisiologiche sopra le vie acquifere delle piante* [1]. Nota preliminare [2] del dott. L. Montemartini, presentata dal Socio G. Briosi.

Se si esamina il fusto di una pianta legnosa ancora giovane, nel quale non sia per anco iniziata la formazione del *duramen* [3] ed il legno sia vivo, è facile rilevare anche con un'osservazione superficiale che ad ogni ramificazione la massa legnosa complessiva dei rami e della parte del fusto posta superiormente alla ramificazione stessa è maggiore di quella dell'asse sottostante. La superficie complessiva delle sezioni trasversali che si hanno sopra la ramificazione è, in altre parole, maggiore di quella della sezione dell'asse sottostante dal quale la ramificazione si stacca.

Per esempio, in una piantina di *Acer pseudoplatanus* di due anni di età, il cui fusto a pochi centimetri dal suolo si biforcava, ho trovato che il fusto stesso, sotto la biforcazione, presentava una sezione trasversale di millimetri quadrati 219 di superficie, mentre appena sopra, i due rami avevano complessivamente una superficie di sezione di mmq. $175 + 108 = 283$. E più in alto, a circa 40 cm. dal suolo, dove uno dei due rami si scomponeva in quattro di terz'ordine, ho misurato: sotto la ramificazione una superficie di sezione di mmq. 45, e sopra, nei quattro rami, complessivamente, $19 + 15 + 12 + 9 = 55$. In un'altra piantina di tre anni d'età il fusto si biforcava a 15 cm. di altezza e presentava, prima della biforcazione, una superficie di sezione di mmq. 32, e sopra, nei due rami, complessivamente mmq. $21 + 18 = 39$.

Nelle radici invece il rapporto si inverte, cioè la somma delle superfici delle sezioni dei rami è minore di quella dell'asse dal quale hanno origine.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto Botanico di Pavia.

(2) Il lavoro completo e corredato di tavole verrà pubblicato negli Atti dell'Istituto Botanico di Pavia.

(3) Il fenomeno si osserva anche nei fusti vecchi con molto *duramen*, ma in questi i rapporti di dimensioni tra rami e fusto hanno meno importanza, per il molto legno morto che entra a far parte del *duramen* stesso.

Per esempio, nella prima delle piantine di acero sopra studiate, la radice principale presentava appena sotto il colletto una superficie di sezione di mmq. 369, poi in un tratto di un centimetro di lunghezza dava sei piccoli rami, le cui sezioni avevano rispettivamente le superfici di mmq. 46, 41, 34, 21, 5, 3, e si riduceva essa stessa a soli 193 mmq. di sezione, così che mentre sopra la ramificazione, nell'asse unico, si avevano 369 mmq. di superficie, sotto, nei sette rami che ne erano derivati, se ne avevano complessivamente soltanto 343. E più sotto, a 15 centimetri dal colletto, la stessa radice con una superficie di sezione di mmq. 133, si triforcava e dava tre rami che avevano complessivamente una superficie di $73 + 24 + 4 = 101$. Nell'altra piantina di acero alle ramificazioni successive della radice misurai le seguenti superfici di sezione:

a 2 cm. dal colletto, mmq. 135; sotto, dopo aver dato 5 rami, complessivamente con questi, $111 + 5 + 3 + 6 + 2 + 1 = 128$;

a 5 cm. dal colletto mmq. 111; sotto dopo aver dato due rami, complessivamente con questi, $58 + 37 + 4 = 99$;

a 7 cm. dal colletto, mmq. 58; sotto, dopo aver dato un ramo, complessivamente con questo, $49 + 7 = 56$.

Il che vuol dire (se, trattandosi di piante giovani, il cui legno è ancora tutto vivo, si può ritenere che la superficie di sezione sia grossolanamente proporzionale al numero degli elementi conduttori contenuti nell'asse al livello al quale la sezione si riferisce [1]), che passando dalle radicelle più piccole a quelle più grosse, e da queste al fusto e poi ai rami, il numero degli elementi conduttori del legno va aumentando di mano in mano che si sale dal basso all'alto.

Questo fatto si verifica anche nelle piante erbacee e negli organi erbacei delle piante legnose dove, invece di misurare le superfici di sezione, si può rilevare direttamente il numero dei vasi legnosi contenuti nelle sezioni stesse.

E l'aumento numerico dei vasi andando dal basso verso l'alto, anche indipendentemente da qualsiasi ramificazione dell'organo o dei fasci fibro-legnosi che lo percorrono, appare talvolta in relaziene colla intensità della corrente traspiratoria.

Feci molte osservazioni in proposito sopra picciuoli e nervature fogliari e sopra peduncoli di fiori o di infiorescenze.

Nei picciuoli fogliari quasi sempre il numero dei vasi in sezione trasversale è maggiore in alto che non in basso e la differenza è più marcata nelle foglie a lembo ampio e sottile che non in quelle a lembo ristretto e coriaceo. Così, per esempio, va da 340 a 600 nei picciuoli di foglie di vite, da 175 a 250 in quelli di fagiuolo, da 230 a 350 in quelli di ricino, da 430 a

[1] In parecchi dei casi più sopra esposti, oltre la superficie delle sezioni ho cercato di determinare pure il numero dei vasi legnosi in esse contenuti, e posso dire che anche tale determinazione conferma la legge qui enunciata.

710 nel gelso, da 1100 a 1600 nell'acero; e solo da 770 a 830 in quelli di *Cercis siliquastrum*, e da 380 a 410 in quelli di *Prunus lusitanica*.

In una stessa pianta l'aumento (misurato ad altezze eguali del picciuolo e confrontando foglie che occupano sui rami che le portano la medesima posizione) è maggiore nelle foglie esposte al sole e sottoposte a forte traspirazione che non in quelle all'ombra. Per esempio, per la vite tale aumento è di 1,134 (media di sette foglie) per i picciuoli delle foglie all'ombra, e di 1,245 per quelli delle foglie al sole; e pel gelso è 1,343 (media di 12 foglie) per le foglie all'ombra, e di 1,387 per quelle al sole; mentre nell'acero è di 1,481 per le prime, e 1,533 per le seconde.

Nel passaggio dal picciuolo alle nervature del lembo l'aumento numercio dei vasi è ancor più forte, e ciò specialmente nelle foglie a lembo largo e con forte traspirazione e in relazione alle condizioni di sviluppo delle foglie stesse.

Le nervature fogliari ad ogni ramificazione riproducono il fenomeno che si è visto sopra per le ramificazioni dei fusti: la somma dei vasi contenuti nelle sezioni dei rami è maggiore del numero dei vasi della nervatura dalla quale detti rami provengono.

Nei peduncoli dei fiori e delle infiorescenze il numero dei vasi, in sezione trasversale, aumenta quasi sempre procedendo dal basso verso l'alto, ed anche qui l'aumento è più sensibile nei fiori a corolla larga e con forte traspirazione. Nei tulipani, per esempio, si va da 740 a 840, od anche da 540 a 580 nei peduncoli fiorali delle varietà comuni, mentre in quelli della varietà *pappagallo* (che ha tepali larghi e sfrangiati) si va da 620 a 810. E nelle *Clematis* si va da 50 a 90 od anche da 80 a 100 nei peduncoli fiorali della *vitalba* e delle varietà a fiori piccoli, mentre nella *lanuginosa* ed altre varietà ornamentali a fiori grossi si va da 120 a 260.

Nei peduncoli fiorali si vede inoltre che collo sviluppo successivo dello *xilema* primario e secondario alle diverse altezze, varia nei differenti stadii di sviluppo anche il rapporto tra il numero dei vasi esistenti nella parte superiore e quello della parte inferiore: e tale rapporto è spesso (nei peduncoli ad accrescimento basifugo) più piccolo dell'unità (cioè sono più numerosi i vasi in basso che non in alto, dove i tessuti non sono ancora completamente differenziati) nei peduncoli dei bottoni fiorali ancora chiusi, mentre è superiore all'unità nei peduncoli dei fiori completamente aperti ed in forte traspirazione, e torna a diminuire (per la formazione di vasi secondarî in basso) quando il fiore è caduto e sta maturando il frutto e minore è, di conseguenza, la traspirazione.

Una relazione più intima colla corrente traspiratoria si vede confrontando infiorescenze di geranio comune (prese da una stessa pianta ed esaminate ad eguali altezze) con numero diverso di fiori a differenti gradi di sviluppo sì da presentare una disuguale traspirazione. Per esempio, in una

infiorescenza che aveva 30 fiori poco aperti e che in nove ore traspirò gr. 0.22 di acqua il numero dei vasi dalla base del peduncolo verso l'alto aumentava di 2,162; in un'altra pure con 30 fiori metà aperti e metà chiusi e che nello stesso tempo e nelle medesime condizioni traspirò gr. 1,15 di acqua, l'aumento in parola era di 2,897; e finalmente in una terza infiorescenza con 35 fiori tutti aperti e che traspirò gr. 1,25 di acqua, l'aumento era di 3.826.

Questa ed altre osservazioni fatte con altri fiori, provano che l'aumento numerico dei vasi legnosi, procedendo dal basso all'alto, deve essere in relazione colla funzione che essi hanno a compiere come elementi conduttori dell'acqua.

Tale relazione deve però essere confermata da altre osservazioni sia fisiologiche, sia anatomiche, dirette specialmente, queste ultime, ad accertare come variano anche gli altri elementi del legno, principalmente quelli vivi, e in quali rapporti si trovano questi coi vasi stessi. Ciò servirà anche a trovare la ragione dei casi, nei quali l'aumento numerico dei vasi non è regolare o non si verifica affatto, come talvolta io ho trovato.

Tutto ciò sarà argomento di prossime pubblicazioni.

Patologia vegetale. — *Attività enzimatiche di alcuni funghi parassiti di frutti* [1]. Nota II di Diana Bruschi, presentata dal Socio G. Cuboni.

Fusarium lycopersici (= *F. Solani* Mart. ?)

Chiamo così provvisoriamente questa forma ben distinta dalla precedente [2] per i caratteri morfologici dei macroconidii e delle clamidospore e per il portamento biologico. Essa è stata isolata dal dott. E. Pantanelli [3] da frutti di pomodoro « affetti da una caratteristica malattia, affine a quella detta dagli americani *blossom end rot*. In Europa essa è stata segnalata solamente da v. Owen a Berlino nel 1904, ma è probabilmente più diffusa. È dovuta ad un *Fusarium*, che secondo Elsa Smith è una forma del comune *F. Solani* Mart., secondo v. Owen è invece il *F. erubescens* ». Cresce rapidamente nei pomodori anche acerbi; per il mio scopo fu allevato sopra una gelatina eguale alla precedente, solo che al posto dell'estratto di zucchetto era l'estratto di 50 g. di pomodoro maturo. In 20 giorni a 25° C

(1) Ricerche eseguite nella R. Stazione di Patologia vegetale di Roma.

(2) Cfr. la Nota precedente, p. 225. Nella monografia di Appel e Wollenweber non sono ricordati nè il *F. niveum*, nè questa forma del pomodoro; vi si parla del *F. vasinfectum* var. *Pisi* (Schikorra).

(3) Relaz. d. R. Staz. di Patol. veg. di Roma per il 1908-1909, pag. 53.

il substrato era trasformato in un liquido giallo arancio limpido, nè vi era più traccia di gelatina nè di albumina del pomodoro. La grossa coperta nivea fu trattata come nel precedente caso.

Azione tossica. — L'inizio di un processo mortale si osserva 5-10 minuti dopo che il liquido fungino ha imbibito la parete cellulare; i sintomi sono i soliti; dopo 20 minuti il processo mortale è completo. Il giorno dopo tutte le cellule sono morte anche in pezzi spessi 2 cm. Nel medesimo liquido tossico riscaldato a 100° C in bagnomaria per 10 minuti solo talune cellule dello strato periferico muoiono dopo 2-3 ore; molte resistono nell'interno dei pezzi più grossi fino al 3° giorno.

Attacco delle pareti cellulari. — Dopo 4 giorni non vi è ancora traccia di disgregazione; solo l'8° giorno si osserva il discioglimento di qualche lamella mediana, indifferentemente alla periferia come nell'interno dei pezzi di pomodoro; è dubbio quindi se quest'azione citolitica debbasi ad un enzima proveniente dal fungo o dalle cellule stesse del pomodoro, tanto più che questo si rammollisce nello stesso tempo nel succo fungino cotto. Coltivando invece il *F. lycopersici* su pomodoro il tessuto di questo viene rapidamente disgregato con isolamento delle cellule, ma pare che si tratti più che altro di un'azione meccanica delle ife del fungo, analoga a quella osservata da Miyoshi, Behrens e Nordhausen per altri funghi, per cui la secrezione di pectinasi da parte del *F. lycopersici* non è ancora dimostrata.

Enzima proteolitico. — Nei pezzi di polpa il protoplasma viene digerito in misura visibile solo entro 6-8 giorni a 30° dal succo crudo del fungo, mentre non viene digerito dal succo cotto.

In 10 cc.	Succo di pomodoro			Poltiglia *F. lycopers.*			Miscela dei due succhi		
	prima l'autolisi	dopo l'autolisi	variaz. %	prima l'autolisi	dopo l'autolisi	variaz. %	prima l'autolisi	dopo l'autolisi	variaz. %
Acidità totale cc. $^1/_{10}$ normale	2,8	2,8	—	tracce	0,1	—	1,4	1,9	—
Zucchero totale mg.	447,5	419,0	— 6,4	18,7	tracce	—100	233,1	116,4	— 50,1
Zucchero facilmente idrolizzabile . »	185.5	7,4	— 96,0	18,7	»	—100	102,0	54,5	— 46,6
Zucchero riduttore »	262,0	411,6	+ 57,1	0	0	—	131,0	61,9	— 52,7
Azoto totale . . . »	18,25	18,25	—	7,72	7,72	—	13,28	13,28	—
» proteico . »	15,44	7,30	— 52,7	5,47	4,49	— 17,9	10,45	7,30	— 30,1
» non proteico »	2,81	10,95	+289,6	2,25	3,23	+ 43,5	2,83	5,98	+111,3

Una rapida proteolisi si svolse nel succo di pomodoro in autolisi; più debole fu l'attacco delle proteine nella poltiglia del *F. lycopersici* (al contrario di quello che si osserva nel *F. niveum* e nello zucchetto) e riunendo i due succhi si ebbe al solito una paralisi dell'attività proteolitica, così che

il discioglimento delle albumine fu minore di quello che avrebbe dovuto risultare in media. Siccome il succo di pomodoro era nettamente acido, mentre la poltiglia di *F. lycopersici* era neutra, parrebbe ovvio pensare che in questo caso la diminuzione di acidità indebolisse la proteasi del pomodoro. È un fatto però che la poltiglia di *F. lycopersici* ha una discreta attività su le albumine del pomodoro, come risulta dalla seguente prova con succo di pomodoro riscaldato in bagnomaria per 10 minuti:

In 10 cc.	Succo di pomodoro cotto	Poltiglia di *F. lycopers.*			Miscela dei due succhi		
		prima l'autolisi	dopo l'autolisi	variazioni %	prima l'autolisi	dopo l'autolisi	variazioni %
Azoto totale . . . mg.	20,23	9,24	9,24	—	14,73	14,73	—
» proteico . . »	17,18	7,58	5,92	— 21,8	12,38	9,40	— 24,1
» non proteico »	3,05	1,66	3,32	+ 93,9	2,35	5,33	+ 126,8

Viceversa la proteasi di pomodoro non è disturbata dalla presenza del succo del fungo, riscaldato a 100° per 10 minuti:

In 10 cc.	Poltiglia di zucchetto cotta	Succo di pomodoro			Miscela dei due succhi		
		prima l'autolisi	dopo l'autolisi	variazioni %	prima l'autolisi	dopo l'autolisi	variazioni %
Azoto totale . . . mg.	10,58	21,37	21,37	—	15,87	15,87	—
» proteico . . »	7,45	18,20	10,02	— 44,9	12,82	6,90	— 46.1
» non proteico »	2,93	2,97	11,35	+ 282,1	3,05	8,97	+ 194,1

La proteasi del pomodoro fu anzi accelerata dal succo cotto di *F. lycopersici*, per cui la limitazione della proteolisi doveva essere apparente nella miscela delle due poltiglie crude, cioè la proteolisi era probabilmente mascherata da un'azione sintetica, procedente dalla poltiglia del fungo in presenza dei composti azotati del pomodoro.

Enzimi respiratorii. — Il micelio in autolisi distrusse rapidamente i suoi arbidrati facilmente idrolizzabili (glicogeno); però una sensibile respirazione degli zuccheri accadde anche nel succo di pomodoro; nella miscela gli zuccheri furono distrutti in forte proporzione con aumento della acidità.

Monilia cinerea Pers.

Ho isolato questa forma da una ciliegia affetta da mummificazione; essa corrisponde morfologicamente alla forma conidiale di *Sclerotinia cinerea*, che secondo le diligenti ricerche di Aderhold (Arb. kais. Biolog. Anst., IV, 1905, Heft 5) preferisce le frutta a nòcciolo, mentre la *S. fructigena* at-

tacca le pele e le mere. Behrens parla solamente di *Oidium fructigenum*, aveva quindi probabilmente sotto mano la *M. fructigena*.

Ho coltivato con successo la *M. cinerea* su gelatina nutritizia eguale alle precedenti, addizionata di poltiglia di 100 g. di susine ben nature; dopo la sterilizzazione la gelatina rimane papposa, ma la *Monilia* vi forma un grosso tappeto coriaceo, cinereo, ricco di conidii moniliari e di microconidii. Questo micelio fu elaborato come i precedenti ed esperimentato sopra susine quasi mature.

Azione tossica. — 5-8 minuti dopo che il liquido fungino è arrivato a contatto della parete delle cellule vive di susina, comincia la disorganizzazione del plasma, che si fa granulare e poi lentamente si coarta; il nucleo intanto rigonfia leggermente e si fa torbido; interessante è in questa morte, come del resto anche nell'attacco dei precedenti funghi, la distruzione rapida della parete dei vacuoli. Il processo mortale è finito dopo circa 20-30', ossia è più lento che nei precedenti casi, sebbene il succo fungino sia molto più acido. Nel succo fungino riscaldato in bagnomaria per 10 minuti, la polpa di susina conserva nell'interno cellule vive anche per due giorni.

Attacco delle pareti cellulari. — Contrariamente ai dati di Behrens, riguardanti la *M. fructigena*, la polpa di susina immersa nella poltiglia cruda di *M. cinerea* si rammollisce rapidamente, così che dopo 16 ore (a 30°) si possono isolare le cellule grazie al discioglimento delle lamelle mediane; dopo 48 ore la disgregazione è completa, la polpa è trasformata in una poltiglia sedimentata al fondo del recipiente. Nel succo fungino cotto un rigonfiamento della lamella mediana comincia solo dopo 8-10 giorni in qualche cellula qua e là alla periferia o nell'interno della polpa di susina; si tratta in questo caso di una debole pectinasi autoctona della susina, attivantesi lentamente dopo la morte delle cellule.

Anche coltivando la *M. cinerea* in susine intere ho osservato il rapido isolamento delle cellule, che vengono spremute e schiacciate; la membrana cellulosica però, almeno nel limite di durata delle mie esperienze, non era attaccata nè in susine intere nè in frammenti immersi nella poltiglia miceliare. La mummificazione proviene, almeno nelle ciliege e susine da me osservate, non tanto da questa resistenza delle membrane cellulosiche, quanto dall'enorme sviluppo che prende il micelio entro la polpa e da un visibile spessimento delle pareti delle ife fungine. Behrens invece (per la *Monilia fructigena*) ha spiegato la mummificazione con la mancanza di pectinasi, per cui le cellule non verrebbero isolate.

Resta ad ogni modo provato che la *M. cinerea* secerne pectinasi e niente cellulasi.

Enzima proteolitico. — Tanto il succo di susina come la poltiglia di *M. cinerea* erano poveri di albumina, eppure in ambedue si svolgeva una debole proteolisi; mescolandoli si ebbe invece una notevole formazione di

In 10 cc.	Succo di susina			Poltiglia di *M. cinerea*			Miscela dei due succhi		
	prima l'autolisi	dopo l'autolisi	variaz. %	prima l'autolisi	dopo l'autolisi	variaz. %	prima l'autolisi	dopo l'autolisi	variaz. %
Acidità totale cc. $^1/_{10}$ normale	2,3	2,2	—	5,5	6,2	+ 12,7	3,9	0,2	— 94.8
Zucchero totale mg.	232,9	225,7	— 3,1	423,4	193,6	— 54,5	328,2	242,3	— 26,1
Zucchero facilmente idrolizzabile . »	29,3	30,6	+ 4,4	175,6	57,4	— 67,3	102,5	23.8	— 76,7
Zucchero riduttore »	203,6	195,1	— 4,0	247,8	136,2	— 45,0	225,7	218,5	— 3.2
Azoto totale . . »	5,05	5,05	—	20,64	20,64	—	12,84	12,84	—
» proteico . »	4,77	4,21	+ 11,7	4,21	3,51	16,6	4,49	9,69	+115,8
» non proteico »	0,28	0,84	+200	16,43	17,13	4,26	8,35	3,15	— 62,2

proteina o per lo meno di sostanze azotate precipitabili con idrato di rame. Per stabilire se il succo di susine contenesse una cinasi che attivasse una prosinteasi del fungo, fu fatta agire la poltiglia di *Monilia* su succo di susine, riscaldato a 100° per 10 minuti:

In 10 cc.	Succo di susina cotto	Poltiglia di *M. cinerea*			Miscela dei due succhi		
		prima l'autolisi	dopo l'autolisi	variazioni %	prima l'autolisi	dopo l'autolisi	variazioni %
Azoto totale . . . mg.	8,35	24,65	24,65	—	16.50	16,50	—
» proteico . . »	6,70	13,08	10,40	— 20.5	9,89	12,31	+ 24,4
» non proteico »	1,65	11,57	14,25	+ 23,1	6,61	4,19	— 36.6
Acidità cc. $^1/_{10}$ norm. .	2,8	5,0	5,5	+ 10	3,9	3,8	— 2,6

La sintesi superò la proteolisi anche in presenza di succo cotto di susina; si trattava realmente di una formazione di proteina da sostanze azotate della susina, per opera di un enzima sintetico contenuto nella *M. cinerea*.

È da notarsi che il protoplasma delle cellule di susina è quasi totalmente disciolto in tre giorni quando si pongono i frammenti di polpa entro al succo di *M. cinerea*; si hanno quindi realmente le due azioni insieme, il discioglimento della proteina della susina e la ricostituzione di altre proteine per opera degli enzimi.

La scomparsa quasi totale dell'acidità nel miscuglio dei due succhi crudi dovette favorire la sintesi delle proteine (o almeno indebolire l'attività proteolitica); la sintesi si ebbe però anche nella seconda esperienza in cui la diminuzione dell'acidità fu quasi nulla.

Enzimi respiratorii. — Una forte distruzione di zucchero riduttore e non riduttore si ebbe nella poltiglia di *M. cinerea*; si trattava in gran parte di zucchero infiltrato per capillarità dal liquido nutritizio nella fitta coperta fungina; però anche le cellule del fungo erano ripiene di glicogeno, che si sciolse totalmente durante l'autolisi; e probabilmente anche gli spessimenti emicellulosici della parete saranno andati in parte distrutti.

Nel succo di susina pare che la distruzione respiratoria degli zuccheri fosse molto limitata, perchè la leggera diminuzione constatata all'analisi poteva dipendere dalla coagulazione della pectina, che si osserva in questo succo dopo soli due giorni di autolisi. La susina poco matura contiene dunque una pectasi o meglio pectocoagulasi.

Riunendo le due poltiglie fu impedita la coagulazione o formazione della pectina, e prevalse invece la distruzione degli zuccheri riduttori, che fu però molto meno sensibile che nella poltiglia di *M. cinerea*, anche tenendo conto che gli enzimi respiratorii di questa erano diluiti a metà. Questo fungo tende dunque a respirare più presto i suoi carbidrati che quelli della susina.

Gli acidi non furono attaccati nel succo di susina, crebbero nella poltiglia di *M. cinerea*, scomparvero invece quasi totalmente nella miscela. Ritenni per un momento che si trattasse di una formazione di ammoniaca per un'azione triptica, ma la ricerca dell'ammonio col reattivo di Nessler nel filtrato, dopo precipitazione con reattivo di Esbach, fu negativa. Del resto abbiamo visto che si ebbe nella miscela un forte predominio di sintesi sull'idrolisi delle proteine; non resta dunque che ammettere una respirazione degli acidi organici, sebbene non si capisca perchè non avvenisse nelle due poltiglie separate.

Ricapitolando i fatti meglio accertati, trovo che:

L'azione tossica degli estratti dei tre funghi studiati (*Fusarium niveum, F. lycopersici, Monilia cinerea*) sulle cellule dei frutti da essi attaccati (zucchetto, pomodoro, susina) non è proporzionale all'acidità dell'estratto fungino e scompare in gran parte con la cottura.

Nessuno dei tre funghi secerne una cellulasi (enzima capace di attaccare la cellulosa); il *F. niveum* e la *M. cinerea* secernono una pectinasi che scioglie le lamelle mediane delle pareti cellulari del frutto, producendone rapida macerazione; dubbia è la secrezione di pectinasi nel *F. lycopersici.*

Tutti e tre questi funghi contengono enzimi proteolitici, i quali disciolgono tanto le proteine del fungo quanto quelle del frutto; anche la polpa del frutto in autolisi digerisce le proprie albumine: riunendo invece i due succhi si osserva una forte diminuzione della proteolisi o una prevalenza della

formazione di albumina. Per via indiretta fu reso probabile, che si tratti di un'azione sintetica, procedente dal fungo, a spese dei composti azotati del frutto.

Mentre i due *Fusarium* respirano rapidamente i proprii carbidrati come quelli dell'ospite, la *Monilia* in autolisi respira più presto le proprie riserve carbonate che gli zuccheri del frutto.

Patologia. — *Sulla Leishmaniosi e sul suo modo di trasmissione.* Nota settima preliminare del dott. C. Basile, presentata dal Socio B. Grassi.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

E. M.